

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD QUERETARO

Estructura y propiedades de películas delgadas de Cu_{2-x}Te

Tesis que presenta

Jorge Ulises Salmón Gamboa

para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
LIBROS**

Director de tesis: Dr. Sergio Joaquín Jiménez Sandoval

Santiago de Querétaro, Qro.

Diciembre de 2014

CLASIF.. CQ 00247
ADQUIS.. CQ - 262 - 351
FECHA: 22 - Octubre - 2015
PROCED.. Dm - 2015
\$ _____

ID : 224321 - 1001

RESUMEN

En este trabajo de tesis se estudian películas delgadas del sistema Cu_{2-x}Te depositadas mediante el método de erosión catódica, crecidas a diferentes temperaturas de sustrato. Los blancos usados se fabricaron a partir de polvos de Cu y Te a diferentes razones de Cu/Te. Se investigan los efectos de las diferentes temperaturas de sustrato durante los crecimientos y las diferentes concentraciones Cu/Te de los blancos sobre las propiedades físicas de las películas. Cabe recalcar que hasta la fecha no hay estudios detallados de películas de Cu_{2-x}Te depositadas mediante erosión catódica. Se encontró que existe una relación estructura cristalina-propiedades físicas mediante experimentos de difracción de rayos X, perfilometría, espectrofotometría, morfología superficial y mediciones de propiedades eléctricas mediante efecto Hall y el método de cuatro puntas. En cuanto a propiedades estructurales, se concluyó que la estructura cristalina de las películas del sistema Cu_{2-x}Te depende de la concentración Cu/Te de los blancos y de la temperatura de sustrato. Adicionalmente, se encontraron tendencias en las propiedades eléctricas (resistividad, movilidad y concentración de portadores) debido a las condiciones de crecimiento.

ABSTRACT

In this thesis work thin films of the system Cu_{2-x}Te deposited by the sputtering method, grown at different substrate temperatures were studied. The targets used were formed from Cu and Te powders at different ratios of Cu/Te. We investigated the effects of different substrate temperatures during growth and different Cu/Te target composition on the physical properties of the films. Should be noted that to date there are no detailed studies on sputtered Cu_{2-x}Te films. A relationship between crystal structure and physical properties was found by means of X-ray diffraction experiments, profilometry, UV-Vis spectroscopy, surface morphology and measurements of electrical properties using a Hall effect system and the four-probe technique. In terms of structural properties, it concluded that the crystal structure of the films of the Cu_{2-x}Te system depends on the ratio Cu/Te of the targets and on the substrate temperature. In addition, trends were found in the electrical properties (resistivity, mobility and carrier concentration) related to growth conditions.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a Q.A. Martín A. Hernández-Landaverde, Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo, Q.A. Cyntia Zúñiga Romero, Ing. Omar Castillo, Dra. Emma G. Santillán Rivero, Dr. Arturo Mendoza Galván, Dr. Sergio J. Jiménez Sandoval, M.C. Iker R. Chávez Urbiola y al Ing. Francisco Willars por su ayuda en la discusión de resultados y por su imprescindible ayuda técnica. También agradezco al CONACYT por su apoyo económico durante mis estudios de maestría, y a mi familia, que siempre me ha apoyado.

A la memoria de mi hermana

Violeta Salmón Gamboa

(1980 - 2014).

Contenido general

1. Introducción	1
1.1. Antecedentes de los telururos de cobre Cu_{2-x}Te	2
1.1.1. Estructura	2
1.1.2. Propiedades ópticas	9
1.1.3. Propiedades eléctricas	13
1.2. Motivación.	15
1.3. Objetivos	16
1.3.1. Objetivo general	16
1.3.2. Objetivos específicos	16
2. Técnicas de caracterización	19
2.1. Difracción de rayos X.	19
2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).	21
2.3. Perfilometría.	22
2.4. Microespectroscopía Raman.	23
2.5. Reflectancia y transmitancia UV-visible-NIR.	23
2.6. Efecto Hall y resistividad por el método de cuatro puntas.	24

3. Trabajo experimental	27
3.1. Acondicionamiento de sistema de erosión catódica: obturador y calefactor.	27
3.2. Fabricación de los blancos de Cu_{2-x}Te .	30
3.3. Crecimiento de películas delgadas de Cu_{2-x}Te .	30
3.3.1. Limpieza de sustratos.	30
3.3.2. Condiciones de crecimiento.	31
3.3.3. Aspecto de las películas depositadas.	31
4. Resultados	33
4.1. Estructura y morfología superficial.	33
4.1.1. Análisis mediante difracción de rayos X.	33
4.1.2. Estructuras cristalinas	42
4.1.3. Morfología superficial	45
4.2. Propiedades ópticas.	50
4.2.1. Microespectroscopía Raman.	50
4.2.2. Reflectancia y transmitancia.	51
4.3. Propiedades eléctricas	58
5. Discusión y conclusiones	64
5.1. Difracción de rayos X	64
5.2. Microespectroscopía Raman, reflectancia y transmitancia.	67
5.3. Propiedades eléctricas	67
5.4. Relación entre fases cristalinas y propiedades eléctricas.	68
5.5. Conclusiones generales	69

CAPÍTULO 1

Introducción

Este capítulo trata de un panorama general de las propiedades generales reportadas en la literatura de las películas delgadas de telururos de cobre. Además, en la sección 1.2, se mencionan las motivaciones que llevaron a realizar este trabajo de investigación. En la sección 1.3 se dan de los objetivos generales y específicos. A lo largo del documento, a final de cada capítulo, se incluyen las referencias citadas. En el capítulo 2 se describen los métodos de caracterización usados para la investigación de las propiedades de las películas. El capítulo 3 trata del trabajo experimental realizado: el acondicionamiento del sistema de erosión catódica, en el cual se le incorporó un obturador y el calefactor; el método de limpieza de sustratos y las condiciones de depósito de las películas. En el capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos, y finalmente el capítulo 5 consta de la discusión y conclusiones de los resultados de este trabajo.

1.1. Antecedentes de los telururos de cobre Cu_{2-x}Te

1.1.1. Estructura

Como se verá en los trabajos descritos a continuación sobre Cu_{2-x}Te , este material puede presentar varias fases para diferentes relaciones de concentración $[\text{Cu}]/[\text{Te}]$. A continuación se muestra un resumen del estado del arte en la materia. Zhou *et al.* [1] formaron el compuesto Cu_xTe evaporando cobre sobre una capa de CdTe atacada con una solución de $\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ a diferentes concentraciones de Cu y Te, variando el espesor de la capa de Cu, el cual fue de 0, 10, 30, 60 y 130 nm. Posteriormente dieron tratamiento térmico (annealing) a sus muestras y analizaron mediante difracción de rayos X las fases que se formaron. Las temperaturas del tratamiento fueron de 100, 250 y 400 °C. Las fases encontradas antes del depósito de Cu (0 nm) corresponden al CdTe y Te para todas sus muestras. Para espesores de Cu mayores a 30 nm se formó la fase de Cu_2Te .

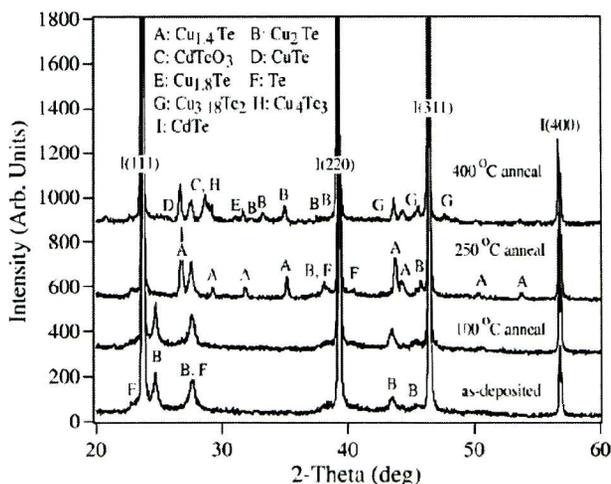


Figura 1.1: Difractogramas de las muestras de CdTe con 50 nm de Cu a diferentes temperaturas de tratamiento térmico. Fuente: J. Zhou, X. Wu, A. Duda, G. Teeter and S. Demtsu *Thin Solid Films*, 515, 7364-7369 (2007), Figura 2, (2007).

El análisis realizado sobre las muestras de 50 nm de Cu a diferentes temperaturas de tratamiento mostraron que, como se puede ver en la Figura 1.1, a 100 °C no había ningún

cambio de fase. Cu_2Te es la fase dominante a $100\text{ }^\circ\text{C}$. La fase dominante a $250\text{ }^\circ\text{C}$ cambió a $\text{Cu}_{1.4}\text{Te}$. Dos orientaciones preferenciales del $\text{Cu}_{1.4}\text{Te}$ corresponden a los planos (101) en 26.7° y (112) en 43.7° . En el caso del tratamiento a 400° aparecieron múltiples fases de telururos de cobre, como $\text{Cu}_{1.8}\text{Te}$ y Cu_4Te_3 . Los autores concluyeron que las fases formadas pueden ser controladas por la concentración de cobre y telurio, y que las fases dominantes encontradas fueron $\text{Cu}_{1.4}\text{Te}$ y Cu_2Te .

Huijin *et al.* [2] prepararon películas delgadas policristalinas por el método de co-evaporación, a diferentes concentraciones de Cu_xTe , con $x = 1, 1.44, 1.75$ y 2 . También les aplicaron tratamientos térmicos y analizaron los cambios de fase mediante difracción de rayos X.

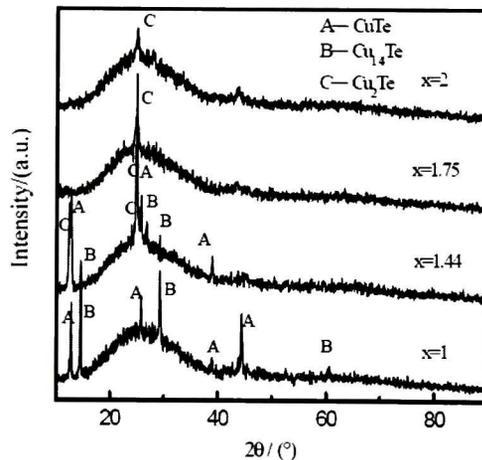


Figura 1.2: Difractogramas de las películas de Cu_xTe sin tratamiento térmico. Fuente: S. Huijin, Wu Xiaoli, Z. Jiagui and Y. Qiang *IEEE Power and Energy Engineering Conference (APPEEC)*, Asia-Pacific, Figura 1, (2010).

En la Figura 1.2 se muestran los difractogramas de las películas delgadas de Cu_xTe sin tratamiento térmico. Para $x = 1$ solamente los picos correspondientes a la fase cúbica CuTe y la fase ortorrómbica $\text{Cu}_{1.4}\text{Te}$ fueron observados. Al incrementar la concentración de cobre, $x = 1.44$, apareció la fase hexagonal Cu_2Te . Para $x = 1.75$ desaparecieron las fases

CuTe y $\text{Cu}_{1.4}\text{Te}$, permaneciendo la fase Cu_2Te con un solo pico; y para $x = 2$, el pico de la fase Cu_2Te es débil. Entre 20 y 35 grados de 2θ se puede apreciar una forma ancha que es una fase amorfa del material depositado. Los autores lo atribuyen a Te con estructura amorfa en la película delgada.

Los autores analizaron una serie de muestras de concentración CuTe, $x = 1$, que recibieron tratamiento térmico a 100 °C, 125 °C, 150 °C, 175 °C y 200 °C. La Figura 1.3 muestra los difractogramas de estas muestras. La muestra sin tratamiento mostró las fases CuTe y $\text{Cu}_{1.4}$ y la fase amorfa. Al aumentar la temperatura la fase $\text{Cu}_{1.4}\text{Te}$ desapareció y permanece la fase dominante CuTe. Pero a la temperatura de 200 °C la fase $\text{Cu}_{1.4}\text{Te}$ reapareció, sin embargo, la fase CuTe permaneció dominante.

Al aumentar la concentración de las muestras a $x = 1.44$, se formaron las mismas fases CuTe y $\text{Cu}_{1.4}\text{Te}$, y se formó la fase Cu_2Te . Al aumentar la temperatura, la fase Cu_2Te desaparece y reaparece hasta las altas temperaturas de 175 °C y 200 °C, como fase dominante.

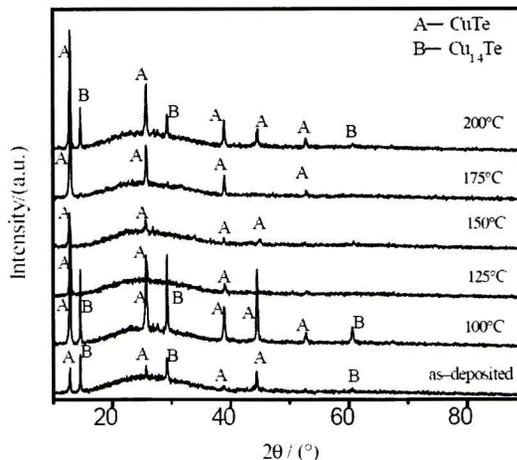


Figura 1.3: Difractogramas de las películas delgadas de CuTe a diferentes temperaturas de tratamiento térmico. Fuente: S. Huijin, Wu Xiaoli, Z. Jiagui and Y. Qiang *IEEE Power and Energy Engineering Conference (APPEEC), Asia-Pacific*, Figura 2, (2010).

D. Ferizovic y M. Muñoz [3] reportaron el depósito de películas delgadas mediante co-erosión catódica (co-sputtering). Cabe recalcar que aparte de este trabajo, no hay estudios detallados en la literatura sobre las propiedades eléctricas y ópticas de películas delgadas de telururos de cobre depositadas precisamente por erosión catódica. Los autores depositaron Cu_2Te sobre sustratos de vidrio de borosilicato, mediante co-sputtering, a temperatura ambiente. Para el cobre, se usó un cañón a DC a 20 W, y para el telurio se usó un cañón alimentado por RF a 13.56 MHz y a 24.5 W de potencia. La presión base del sistema fue aproximadamente de 2.47×10^{-8} Torr y la presión de trabajo fue de 4.95 mTorr. El espesor de las películas estuvo entre 250 nm – 300 nm. Posteriormente, las muestras fueron tratadas térmicamente por una hora a 200, 250, 300, 400 y 500 °C al vacío a una presión de 7.5×10^{-9} Torr para minimizar la oxidación.

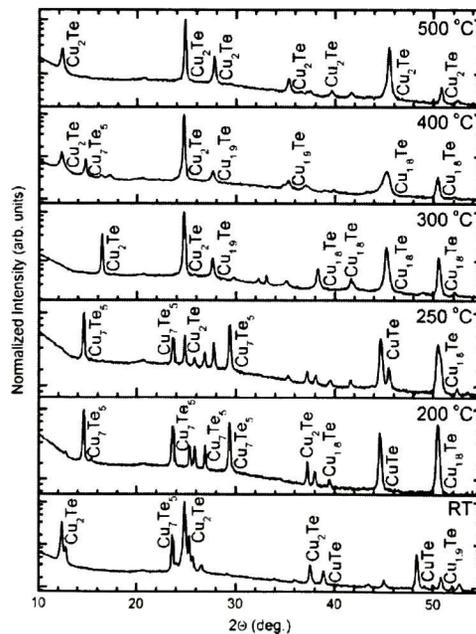


Figura 1.4: Difractogramas de las películas delgadas de Cu_2Te en función de la temperatura de tratamiento térmico. Fuente: D. Ferizović, M. Muñoz, *Thin Solid Films* **519**, 6115-6119, Figura 1, (2011).

La Figura 1.4 muestra los difractogramas de una serie de muestras en función de la temperatura del tratamiento térmico; el patrón ubicado en la parte inferior de la Figura

corresponde a la muestra depositada a temperatura ambiente, y sin tratamiento térmico. Tal muestra resultó ser policristalina, con una mezcla de las fases CuTe, Cu₂Te, Cu_{1.9}Te y Cu₇Te₅. A 200 °C aparecieron también las fases Cu₇Te₅, Cu₂Te, Cu_{1.8}Te y CuTe, pero con diferentes planos de difracción. A 250 °C los picos de la fase Cu₇Te₅ permanecieron constantes. A mayor temperatura la fase Cu₇Te₅ deja de tener presencia. A 500 °C la fase Cu₂Te es la única que aparece en el difractograma. Cabe mencionar que en la mayoría de los difractogramas de la Figura 1.3 las fases dominantes fueron la Cu₇Te₅ y la Cu₂Te, y en una menor presencia la CuTe para temperaturas menores a 300 °C. Los autores reportaron también propiedades ópticas y eléctricas de sus películas delgadas.

Y. Park *et al.* [4] reportaron el depósito de películas delgadas de Cu₂Te mediante evaporación al vacío convencional sobre sustratos de vidrio. La presión durante el depósito fue mantenida debajo de 7.5×10^{-6} Torr. La razón de depósito fue medida mediante un sensor de espesores localizado cerca del sustrato. La temperatura del sustrato fue mantenida a temperatura ambiente en todos los depósitos. Para investigar la influencia del tratamiento térmico sobre las propiedades del material las películas fueron calentadas a temperaturas de 160 - 400 °C por 20 minutos en atmósfera de Ar. Las mediciones de difracción de rayos X para las muestras sin tratamiento térmico mostraron 5 picos en la región entre 20° - 55° de 2θ correspondientes a la fase hexagonal de Cu₂Te. El difractograma para la temperatura de 160 °C mostró un aumento en la intensidad de los picos, especialmente el pico correspondiente al plano (002), como se puede ver en la Figura 1.5. Esto sugiere un aumento en la cristalinidad de las películas respecto con las películas sin tratamiento térmico. Adicionalmente, al ir aumentando la temperatura de tratamiento, ocurrió una transformación de fase de Cu₂Te a Cu_{2-x}Te. Cabe resaltar que a 400 °C la intensidad de los picos se redujo considerablemente debido a la reevaporación del material.

A medida que aumentó la temperatura del tratamiento térmico, aumentó el tamaño de grano, siendo el mayor a 220 °C, aproximadamente de 90 - 100 nm, Figura 1.6. A temperaturas mayores el tamaño de grano se fue reduciendo y aparecieron grietas, los autores

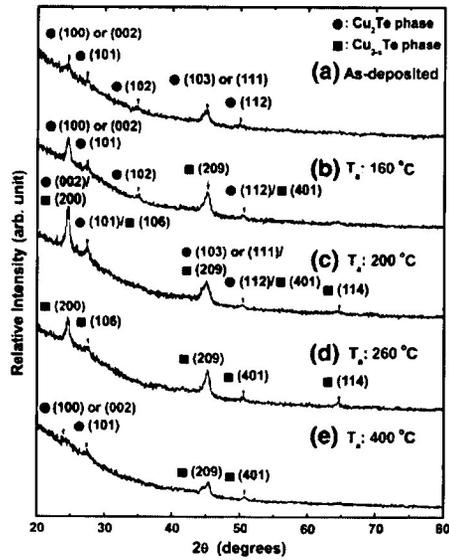


Figura 1.5: Difractogramas de películas delgadas de Cu_2Te a diferentes temperaturas de tratamiento térmico. Fuente: Y. Park, et al., *Thin Solid Films*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.02.108>, Figura 1, (2013).

atribuyeron esto a la reevaporación del material. La Figura 1.6 muestra la morfología superficial de película delgada de Cu_2Te tratada térmicamente a 220 °C.

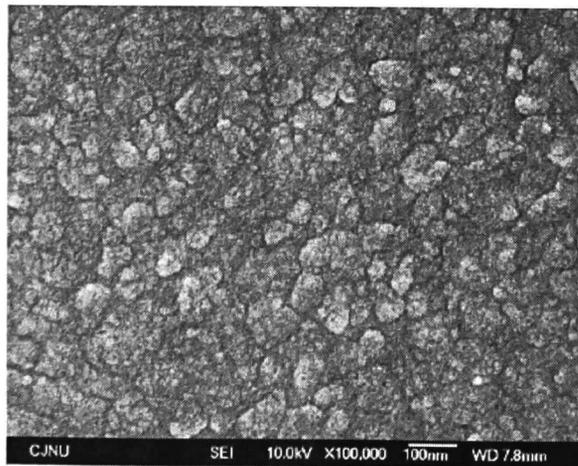


Figura 1.6: Morfología superficial de película delgada de Cu_2Te tratada térmicamente a 220 °C. Fuente: Y. Park, et al., *Thin Solid Films*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.02.108>, Figura 2, (2013).

Juarez Da Silva *et al.* [5] estudiaron la estabilidad y las propiedades electrónicas de Cu_xTe en función de la razón $[\text{Cu}]/[\text{Te}]$ usando cálculos de primeros principios. Los autores encontraron estabilidad estructural con mínimo de energía para $x \approx 1.25$ (tetragonal) y $x \approx 1.75$ (trigonal). La transición de fase tetragonal a trigonal ocurre aproximadamente en $x \approx 1.47$. Para $x = 1$, la estructura tetragonal tiene la energía más baja y es casi degenerada con la estructura ortorrómbica. Las constantes de red (en Å) para la estructura $x = 1$ ortorrómbica son $a_0 = 3.18(3.16)$, $b_0 = 3.88(4.08)$ y $c_0 = 6.88(6.93)$; para $x = 1.25$ son $a_0 = 7.68$, $b_0 = 7.68$ y $c_0 = 5.96$; y para $x = 1.75$ son $a_0 = 8.09(8.31)$, $b_0 = 8.09(8.31)$ y $c_0 = 7.06(7.19)$. Los números en paréntesis son datos experimentales [6,7].

1.1.2. Propiedades ópticas

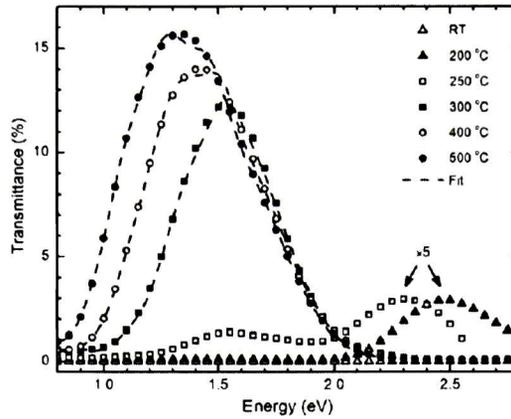


Figura 1.7: Espectro de transmittancia de las películas de Cu_2Te en función de la temperatura de tratamiento térmico. Fuente: D. Ferizović, M. Muñoz, *Thin Solid Films* **519**, 6115-6119, Figura 3 (2011).

Ferizovic y Muñoz [3] reportaron las propiedades ópticas de películas delgadas crecidas por co-sputtering. Realizaron mediciones de transmittancia y reflectancia a temperatura ambiente, en el rango de energía de 0.8 a 2.8 eV, Figura 1.7. Las películas sin tratamiento térmico no transmitieron luz en el rango medido, mostraron alta reflectancia en el rango de baja energía, alrededor del 70 %, Figura 1.8. Las muestras de 200 °C y 250 °C mostraron un comportamiento similar entre ellas: baja transmittancia, alta reflectancia en bajas energías y alta absorción en el rango de 1.8 a 2.2 eV. En contraste, las muestras tratadas a 350 °C o temperaturas mayores mostraron comportamiento similar entre ellas: alta transmittancia en cierto rango de bajas energías y nula transmisión de luz en el rango de 2.2 a 2.8 eV. En cuanto a reflectancia, nunca tuvieron más del 60 %, aunque su comportamiento oscilante fue común en los espectros. Los autores usaron los datos de reflectancia y transmittancia para calcular el índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k), en la región de energía de 0.8 a 2.2 eV. El cálculo numérico fue hecho mediante un programa de computadora. La Figura 1.9 muestra el índice de refracción y el coeficiente de extinción para la muestra que tuvo tratamiento térmico a 500 °C.

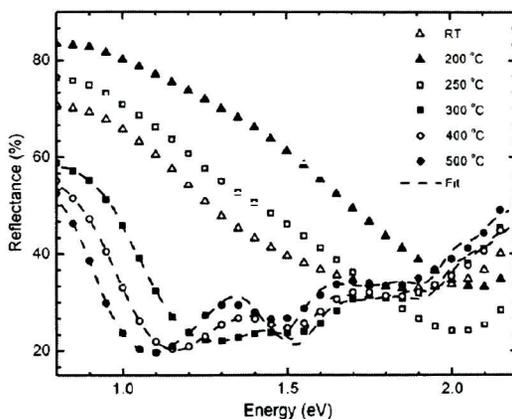


Figura 1.8: Espectro de reflectancia de las películas de Cu_2Te en función de la temperatura de tratamiento térmico. Fuente: D. Ferizović, M. Muñoz, *Thin Solid Films* **519**, 6115-6119, Figura 4, (2011).

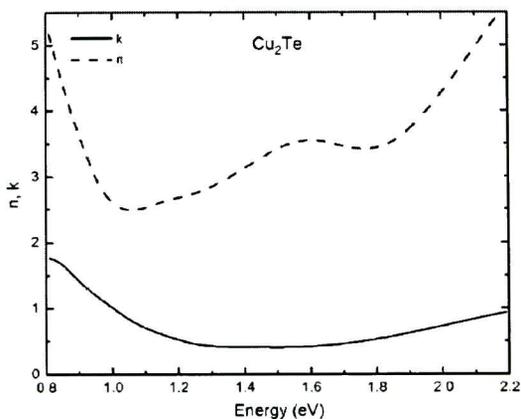


Figura 1.9: Índice de refracción y coeficiente de extinción para la película de Cu_2Te calentada a 500 °C. Fuente: D. Ferizović, M. Muñoz, *Thin Solid Films* **519**, 6115-6119, Figura 5, (2011).

M.S. El-Bahrawi *et al.* [8] reportaron propiedades ópticas y estructurales de telururos de cobre, depositadas sobre sustratos de carbono y vidrio. El material Cu_2Te inicial fue preparado mediante fusión de Cu y Te a $1200\text{ }^\circ\text{C}$, y depositado sobre los sustratos mediante evaporación al vacío. Obtuvieron películas de distintos espesores y se estudió el efecto del espesor en las propiedades ópticas y estructurales. Mediante el método Hadley [9,10] calcularon el índice de refracción y el índice de absorción a partir de los datos medidos de reflectancia R y transmitancia T , en el rango de longitud de onda de $400 - 2500\text{ nm}$. Los espectros de R y T de las películas de Cu_2Te mostraron la misma tendencia, respectivamente, como se puede ver en las Figuras 1.10 y 1.11. En las Figuras 1.12 y 1.13 se muestran el índice de refracción y el coeficiente de extinción calculados.

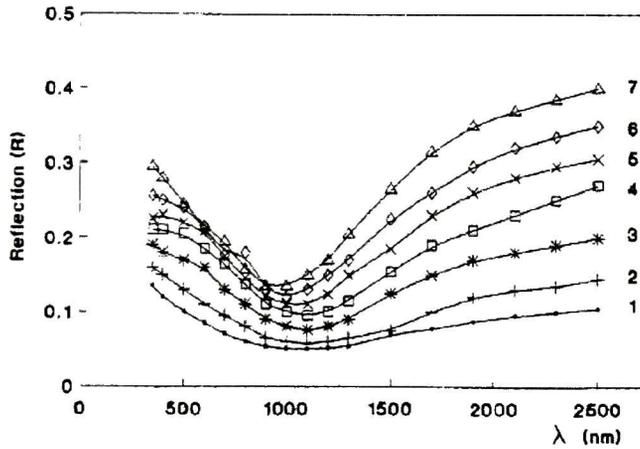


Figura 1.10: Espectro de reflectancia de las películas de Cu_2Te en función de su grosor. Fuente: M. S. El-Bahrawi, *et al.*, *Appl. Phys. A*, 58, 601-605, Figura 2, (1994).

Sin embargo, las constantes ópticas reportadas hasta la fecha en la literatura no son consistentes y muestran gran variabilidad en sus valores. También, este material al ser un semiconductor degenerado, muestra tener alta reflectancia para energías fotónicas bajas y se debe esperar que $\epsilon_1 = n^2 - k^2 < 0$ en esa región espectral [11], como ocurre con la plata, que tiene una alta densidad de portadores libres.

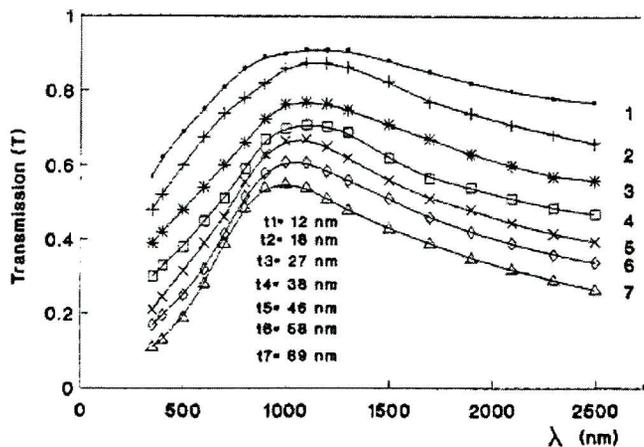


Figura 1.11: Espectro de transmitancia de las películas de Cu_2Te en función de su grosor. Fuente: M. S. El-Bahrawi, et al., *Appl. Phys. A*, 58, 601-605, Figura 3, (1994).

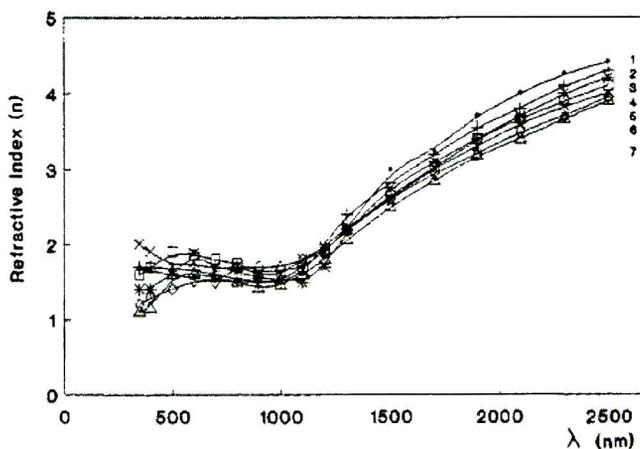


Figura 1.12: Índice de refracción de películas de Cu_2Te en función de su grosor. Fuente: M. S. El-Bahrawi, et al., *Appl. Phys. A*, 58, 601-605, Figura 4, (1994).

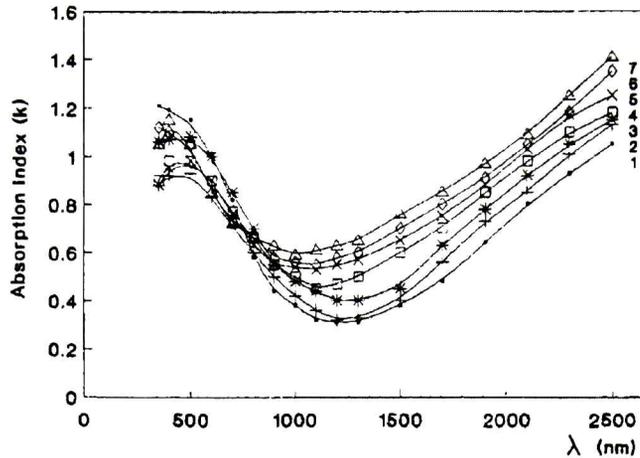


Figura 1.13: Coeficiente de extinción de películas de Cu_2Te en función de su grosor. Fuente: M. S. El-Bahrawi, et al., *Appl. Phys. A*, 58, 601-605, Figura 5, (1994).

1.1.3. Propiedades eléctricas

Ferizovic y Muñoz [3] reportaron las propiedades eléctricas de películas delgadas de Cu_2Te crecidas por co-erosión catódica (co-sputtering). La resistividad en función de la temperatura de tratamiento térmico mostró los siguientes valores: 96.2 (T.A.), 58.1 (200 °C), 64.8 (250 °C), 98.8 (300 °C), 115 (400 °C) y $135 \mu\Omega\text{cm}$ (500 °C). Los autores atribuyeron este comportamiento a que el número de vacancias de cobre disminuye al aumentar la temperatura del tratamiento, resultando en un incremento en la resistividad. Mediciones de efecto Hall confirmaron la conductividad tipo *p* de las películas de Cu_2Te . La concentración de portadores y la movilidad para la muestra tratada a 500 °C fueron $5.18 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ y $7.93 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectivamente. Esta muestra está conformada por la fase pura Cu_2Te , como se puede ver en la Figura 1.3. La alta concentración de portadores confirma el comportamiento de semiconductor degenerado del Cu_2Te .

Y. Park *et al.* [4] depositaron películas delgadas de Cu_2Te mediante evaporación. Todas las películas mostraron conductividad tipo *p*. Para las muestras sin tratamiento térmico la resistividad fue de $2.14 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$. A medida que aumentó la temperatura del tratamiento

térmico, disminuyó un poco la resistividad; el valor mínimo fue de $1.33 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ a 240 °C, y a partir de esta temperatura aumentó levemente la resistividad; esto se puede ver en la Figura 1.14. La mejora en la conductividad es atribuida al incremento de la concentración de portadores y de la movilidad.

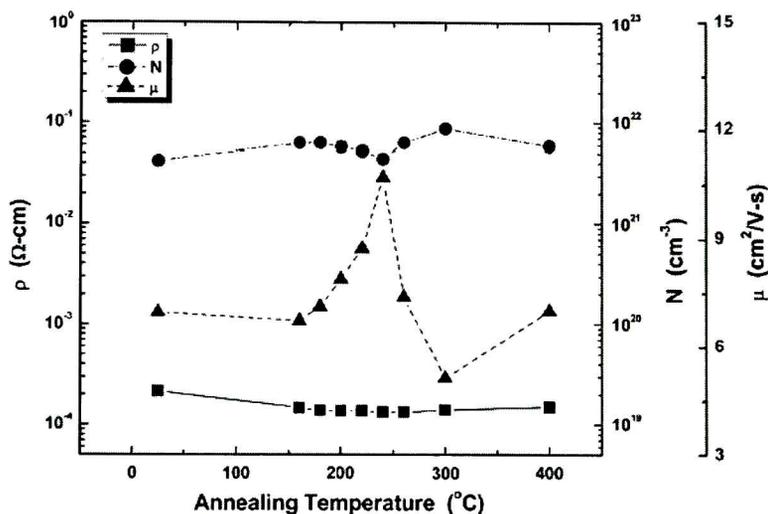


Figura 1.14: Resistividad (ρ), concentración de portadores (N) y movilidad Hall (μ) de las películas de Cu_2Te en función de la temperatura calentado. Fuente: Y. Park, et al., *Thin Solid Films*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.02.108>, Figura 3, (2013)

J. A. Villada [12] ha reportado el crecimiento de películas de Cu_{2-x}Te mediante corrosión catódica. La presión en la cámara, previa al crecimiento, fue de 5×10^{-6} Torr. Para el crecimiento de todas las muestras se mantuvo un flujo constante de Ar de 15 sccm, con lo cual se logró una presión de 7 mTorr. Como sustrato se usó vidrio Corning de $2.5 \times 7.0 \text{ cm}^2$. Adicionalmente, se usó un sustrato de Si monocristalino para efectos comparativos. Las películas depositadas tuvieron espesores de aproximadamente 400 nm. Dado que la relación $[\text{Cu}]/[\text{Te}]$ define la estructura y propiedades del Cu_{2-x}Te y dado que este material tiende a ser deficiente en Cu, se emplearon dos blancos en la configuración conocida como co-sputtering. El primero, hecho de polvo de Cu_{2-x}Te ($x \sim 0.87$, ESPI, 99.999 %) y el segundo de Cu (Plasma Sciences, 99.99 %). La potencia de erosión para el objetivo de Cu_{2-x}Te se mantuvo constante en 40 W para todas las muestras estudiadas, mientras

que la potencia del blanco de Cu se varió con el fin de obtener muestras con diferentes concentraciones de Cu. De esta manera la relación $[\text{Cu}]/[\text{Te}]$ pudo ser controlada de forma directa. Mediante mediciones de efecto Hall en un equipo marca Ecopia se obtuvieron los valores de resistividad y densidad de portadores. Todas las muestras exhibieron conductividad altamente degenerada tipo p , el orden de la densidad de portadores de todas las muestras fue de 10^{20} cm^{-3} y el orden de resistividad fue de $10^{-4} \Omega\text{cm}$.

En resumen, las películas de telururos de cobre se caracterizan por estar compuestas por mezclas de fases cristalinas, en la gran mayoría de los casos. Exhiben alta reflectancia en el rango de baja energía fotónica, esto es debido a que los telururos de cobre tienen una densidad de portadores en el orden de $10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Aunque se han reportado espectros de transmitancia y reflectancia de este material, las constantes ópticas reportadas n y k son incorrectas. En cuanto a sus propiedades eléctricas, los valores de resistividad reportados están en el orden de $10^{-4} \Omega\text{cm}$, y los valores de movilidad del orden de $5 - 11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

1.2. Motivación.

En los recientes años, el Cu_{2-x}Te ha tenido una creciente importancia debido a su utilización en dispositivos fotovoltaicos basados en el compuesto CdTe. Esto se debe a que el Cu_{2-x}Te es capaz de producir contactos tipo óhmicos para estos dispositivos. La formación de contactos óhmicos para el CdTe ha sido uno de los retos en el diseño de celdas fotovoltaicas basadas en este semiconductor. Esta dificultad surge del hecho de que el CdTe posee una alta afinidad electrónica, alrededor de -5.6 eV la cual produce barreras de energía para el libre flujo de portadores en la interfaz metal-CdTe. Este fenómeno de contactos produce una reducción en la eficiencia de todo el dispositivo. Dado que Cu_{2-x}Te es uno de materiales más usados como contacto en la construcción de celdas solares basadas en CdTe, es indudable que el conocimiento y el completo entendimiento de sus propiedades permitirá avanzar en el análisis y desarrollo de estos dispositivos. Además de que hay muy pocos estudios detallados en la literatura sobre las propiedades estructurales, eléctricas y

ópticas de películas delgadas de telururos de cobre depositadas por el método de erosión catódica.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Estudiar la estructura cristalina de películas de Cu_{2-x}Te crecidas por erosión catódica obtenida al variar la relación $[\text{Cu}]/[\text{Te}]$ y la temperatura de sustrato, así como su influencia en las propiedades ópticas y eléctricas.

1.3.2. Objetivos específicos

1. Crear películas de Cu_{2-x}Te a partir de un solo blanco fabricado con mezclas de polvos de Cu y Te para diferentes razones $[\text{Cu}]/[\text{Te}]$.
2. Estudiar el efecto de las condiciones de crecimiento y concentración de los blancos sobre la estructura cristalina de las muestras mediante experimentos de difracción de rayos X.
3. Determinar las propiedades ópticas y eléctricas de las películas en función de su composición y de las condiciones de crecimiento.
4. Estudiar la morfología superficial de las películas depositadas.

Bibliografía

- [1] J. Zhou, X. Wu, A. Duda, G. Teeter and S. Demtsu *Thin Solid Films*, 515, 7364-7369 (2007)
- [2] S. Huijin, Wu Xiaoli, Z. Jiagui and Y. Qiang *IEEE Power and Energy Engineering Conference (APPEEC)*, Asia-Pacific (2010)
- [3] D. Ferizović. M. Muñoz, *Thin Solid Films* **519**, 6115-6119 (2011)
- [4] Y. Park, *et al.*, *Thin Solid Films* <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.02.108> (2013)
- [5] J.L.F. Da Silva, S.H. Wei, J. Zhou and X. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 091902 (2007)
- [6] A.L.N. Stevels, G. A. Wieggers, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **90**, 352 (1971)
- [7] D. Kurowski, Ph.D. thesis, University of Rogenzburg, Germany, (2003)
- [8] M.S. El-Bahrawi, *et al.*, *Appl. Phys. A* 58, 601-605 (1994)
- [9] I.N. Hadley, D.M. Dennison: *J. Opt. Soc. Am.* **37**, 451 (1947)
- [10] A. Ei-Shazley, H.T. El-Shaer: *Thin Solid Films* **78**, 287 (1981)
- [11] A. Mendoza-Galván, G. Arreola-Jardón, L.H. Karlsson, P.O.Å. Persson, S. Jiménez-Sandoval, *Thin Solid Films* (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2014.01.042>

-
- [12] J. A. Villada, *Propiedades físicas de películas de GaAs, Cu₂Te y de nuevas aleaciones basadas en ZnTe*, tesis de doctorado, CINVESTAV-Querétaro (2011)

2.1. Difracción de rayos X.

El análisis estructural por difracción de rayos X de las películas hace evidente el efecto significativo que tienen la relación $[\text{Cu}]/[\text{Te}]$ sobre la estructura cristalina del Cu_{2-x}Te . Es por eso que esta técnica es muy útil y será utilizada para analizar el comportamiento estructural de las películas depositadas a diferentes temperaturas de sustrato.

Los rayos X que inciden en un material cristalino interactúan con los electrones que rodean los átomos, y dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y, gracias a la estructura periódica del material cristalino, los haces difractados pueden tener interferencia constructiva, originando un patrón de difracción. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Los rayos X son usados para producir estos patrones de difracción porque su longitud de onda λ es típicamente del mismo orden de magnitud (1-100 Å) de la distancia entre planos cristalinos. La difracción se debe esencialmente a la relación entre las fases de todas las ondas reflejadas por cada celda unitaria del cristal. Los rayos que

han atravesado distintos puntos del cristal siguen caminos ópticos de diferente longitud y esta diferencia da lugar a un cambio en la amplitud de la onda resultante: cuando las ondas están completamente desfasadas se anulan entre sí. Por el contrario, cuando las ondas están en fase, la amplitud de la onda final es la suma de las amplitudes para cada onda. Puesto que un cristal está compuesto de una gran cantidad de celdas unitarias, la interferencia constructiva entre todas ellas resulta en un haz lo suficientemente intenso para poder ser medido con un detector de rayos X. La condición para que las ondas estén en fase es que la diferencia de sus caminos ópticos sea cero o un múltiplo entero de la longitud de onda.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

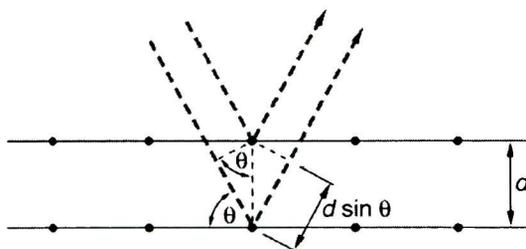


Figura 2.1: Ley de Bragg.

Los experimentos de cristalografía de rayos X se pueden realizar, o bien utilizando un tubo de rayos X o usando la radiación sincrotrón emitida por aceleradores de partículas. En los tubos de rayos X se aplica un voltaje para acelerar un haz de electrones producidos por calentamiento de un filamento, el cátodo. Los electrones acelerados colisionan contra un material metálico, el ánodo, y durante la consiguiente desaceleración emiten radiación de Bremsstrahlung de espectro continuo, es decir, compuesta de múltiples longitudes de onda. El ánodo absorbe parte de los rayos X emitidos por los electrones y emite a su vez rayos X de las longitudes de onda características del metal. Por ejemplo, un ánodo de cobre emite principalmente en la longitud de onda de 1.5405 \AA . La radiación de Bremsstrahlung y otras líneas de emisión características menos intensas se filtran con un metal absorbente.

Mediante el análisis de difracción de rayos X es posible identificar las fases cristalinas formadas en las películas delgadas y conocer propiedades estructurales de tales fases como el tamaño de cristalito, orientación preferencial, tamaño de grano y las constantes de red.

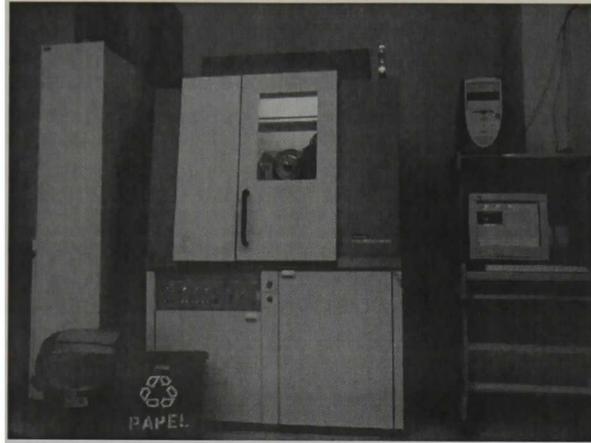


Figura 2.2: Fotografía del equipo DMAX del CINVESTAV-Querétaro.

2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

En el microscopio electrónico de barrido es necesario acelerar los electrones con un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran mediante una diferencia de potencial de 1 kV a 30 kV. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño se utilizan para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional o muestras muy aislantes. Los voltajes elevados se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Las muestras que no son conductoras deben de ser aterrizadas mediante cinta conductora, o bien pueden ser recubiertas con una capa delgada de algún material conductor, como el oro.

Los electrones acelerados salen del cañón, y se enfocan mediante lentes condensadores y objetivos, que en realidad son magnetos, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea. El filamento del equipo que se encuentra en el Cinvestav es usualmente de tungsteno, y es reemplazado continuamente debido a su desgaste. Cuando los electrones llegan a la muestra, ocurren interacciones de dispersión elásticas e inelásticas, provocando emisiones de electrones y rayos X. El microscopio tiene tres sensores que captan a los electrones secundarios, que dan información topográfica de la muestra, electrones retrodispersados, que dan información de contraste perdiendo profundidad de campo, y rayos X característicos, los cuales dan información del espectro de composición. Éstos sensores envían señales a pantallas que muestra la imagen final. Mediante SEM fue posible estudiar la morfología de la superficie de las películas de Cu_{2-x}Te elaboradas en este trabajo.

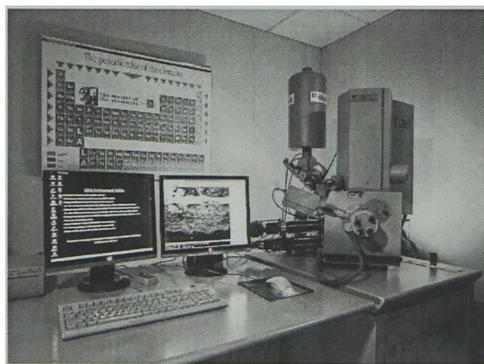


Figura 2.3: Fotografía del microscopio electrónico de barrido Philips XL-30.

2.3. Perfilometría.

Mediante análisis de perfilometría es posible analizar el perfil de la superficie de las películas, para cuantificar su rugosidad, es decir, las irregularidades que posee la superficie. Además, también es posible medir el espesor de las muestras, dato necesario para llevar

a cabo las mediciones de efecto Hall. En el caso de este trabajo, se usó un perfilómetro mecánico marca Dektak II para determinar el espesor de las películas delgadas.

2.4. Microespectroscopía Raman.

El físico C. V. Raman descubrió el efecto que lleva su nombre en 1928. En un proceso de colisión inelástico entre un fotón y moléculas pertenecientes a un sólido, el fotón pierde energía al excitar vibraciones típicas de las moléculas [1]. La pérdida de energía de los fotones incidentes se analiza con un espectrómetro óptico. El espectro vibracional Raman es único para cada tipo de material y sirve como una huella digital para identificarlo.

La dinámica de red del telururo de cobre es actualmente uno de las propiedades físicas menos exploradas de este compuesto. De hecho, el espectro Raman del telururo de cobre es desconocido hasta la fecha. Uno de los mayores problemas en la determinación experimental de las bandas Raman del Cu_{2-x}Te es su relativamente alta concentración de portadores libres, la cual típicamente es del orden de $10^{20-21} \text{ cm}^{-3}$ [2]. Esta alta densidad de portadores limita severamente la profundidad de penetración del laser, produciendo una señal muy débil con bandas Raman indefinidas. Otro posible problema adicional es que la magnitud de los elementos del tensor Raman del material sean demasiado pequeños, produciendo intensidades extremadamente débiles.

2.5. Reflectancia y transmitancia UV-visible-NIR.

Desde el punto de vista fundamental es importante conocer las propiedades ópticas de los telururos de cobre. Aparte de la espectroscopía Raman, otra técnica de caracterización de propiedades ópticas es la espectroscopía de reflectancia y transmitancia. La reflectancia mide la relación entre la potencia electromagnética incidente con respecto a la potencia que es reflejada en una interfase, mientras que la transmitancia expresa la potencia por unidad de tiempo que atraviesa un cuerpo [3]. Con estos datos es posible determinar el

índice de refracción n , el coeficiente de extinción k y el espesor de las películas; todo esto es calculado a partir de un modelo apropiado y usando métodos numéricos o algún software especializado [4,5]

2.6. Efecto Hall y resistividad por el método de cuatro puntas.

La mejor manera de medir la resistividad eléctrica de las películas delgadas es mediante el método de cuatro puntas, mientras que el efecto Hall es el ideal para determinar la densidad de portadores de las muestras. En 1879 E.H. Hall observó que cuando por un material conductor o semiconductor, circula una corriente eléctrica, estando este mismo material en el seno de un campo magnético, aparece una fuerza magnética en los portadores de carga que los reagrupa dentro del material, esto es, los portadores de carga se desvían y agrupan a un lado del material conductor o semiconductor, apareciendo así un campo eléctrico perpendicular al campo magnético y al propio campo eléctrico generado por alguna fuerza electromotriz aplicada. Este campo eléctrico es el denominado campo Hall [6], y ligado a él aparece el voltaje de Hall. En la práctica, la polaridad del voltaje de Hall determina el signo de los portadores de carga.

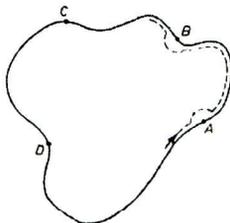


Figura 2.4: Muestra arbitraria.

Para medir la resistividad, se hace fluir una corriente a través de un borde de la muestra, por ejemplo I_{AB} según la Figura 2.4, y se mide el voltaje a través del borde opuesto, V_{CD} . De estos dos valores, el valor de la resistencia de superficie $R_{AB,CD}$ puede ser calculado

mediante la ley de Ohm. En su artículo [7], van der Pauw mostró que la resistividad de muestras con formas arbitrarias puede ser determinada a partir de dos resistencias de superficie, una medida a lo largo de algún eje fijo, por ejemplo $R_{AB,CD}$, y la correspondiente al eje opuesto, $R_{BC,DA}$. La resistividad de la muestra esta relacionada con las resistencias de superficie mediante la relación de van der Pauw

$$e^{-\pi R_{AB,CD} \frac{d}{\rho}} + e^{-\pi R_{BC,DA} \frac{d}{\rho}} = 1$$

donde ρ es la resistividad de la muestra en $\Omega \cdot \text{cm}$ y d es el espesor de la película. Esta ecuación es derivada en [7] haciendo uso de variable compleja. Sin embargo, los equipos actuales no miden resistividad de muestras con cualquier geometría. Están adaptados a un modelo preestablecido para seguir una geometría cuadrada, y los contactos deben de estar situados en las esquinas de la muestra; de lo contrario, si no se respeta la geometría ni la ubicación de los contactos, las mediciones pueden acarrear errores significativos.

Bibliografía

- [1] P. Larkin, *Infrared and Raman spectroscopy: Principles and spectral interpretation*. Capítulo 2, Elsevier (2011)
- [2] J. A. Villada, *Propiedades físicas de películas de GaAs, Cu₂Te y de nuevas aleaciones basadas en ZnTe*, tesis de doctorado, Cinvestav-Qro (2011)
- [3] E. Hecht, *Optics*. 4th ed. Pearson Education, 120 (2001)
- [4] R. E. Denton, Campbell R. D. and Tomlin S. G., *J. Phys. D: Appl. Phys.* S 852-63 (1972)
- [5] D. Poelman and P F. Smet, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 1850 (2003)
- [6] Hall, E.H., *On a new action of the magnet and electric currents*, *American Journal of Mathematics*, 2, No. 3, 287-292 (1879)
- [7] L.J. van der Pauw, *A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape*. *Philips Research Reports* 13: 1-9, (1958)

Trabajo experimental

Las películas delgadas de Cu_{2-x}Te fueron crecidas mediante el método de erosión catódica (sputtering) a partir de blancos fabricados con polvos de cobre y telurio. Para poder obtener las muestras fue necesario adaptar un obturador y un calefactor en la campana de depósito. La función del obturador es que al momento de realizar pre-erosión del blanco para limpiarlo de impurezas superficiales, evite que material erosionado se deposite sobre el sustrato. Las secciones siguientes tratan del trabajo experimental realizado.

3.1. Acondicionamiento de sistema de erosión catódica: obturador y calefactor.

Inicialmente, la campana del sistema no contaba ni con obturador ni con calefactor. Debido a las altas temperaturas de trabajo, tanto el obturador como el calefactor fueron hechos a partir de acero inoxidable, un material compatible con presiones en el rango de alto vacío. El obturador fue adaptado al sistema de erosión catódica de manera que pueda

manipularse externamente para girar mediante un cable rígido. En la Figura 3.1 se muestra una fotografía del obturador.

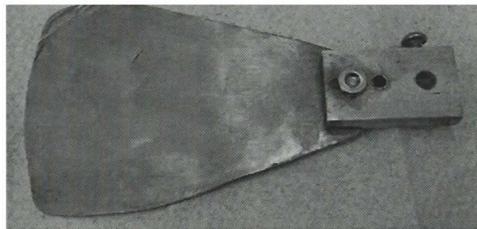


Figura 3.1: Fotografía del obturador.

El diagrama del calefactor se muestra en la Figura 3.2. A éste se le agregó una pieza de acero inoxidable para cubrir la lámpara, y evitar que la radiación llegue directamente a la pared y a la tapa de la campana. Esto permitió evitar expansiones térmicas, proteger la junta tórica (O-ring) que se ubica en la tapa de la campana y evitar fugas por efectos térmicos. El porta sustratos que ancla en el calefactor está hecho enteramente de grafito, con el objeto de que la difusión de calor de la lámpara hacia el sustrato sea eficiente y homogénea, resultando en un menor tiempo de calentamiento para llegar a cierta temperatura. La Figura 3.3 muestra una fotografía del calefactor dentro de la campana del sistema de erosión catódica.

3.2. Fabricación de los blancos de Cu_{2-x}Te .

Los blancos fueron preparados mediante prensado en frío a partir de polvos de cobre y telurio. Esta forma de preparar blancos para crecer películas delgadas mediante erosión catódica no está reportada en la literatura. Las especificaciones de los polvos de telurio usados son *Aldrich Chem., Tellurium powder -200 mesh 99,8 %*; mientras que para los polvos de cobre usados son *ProChem inc. #1528 Copper powder, -150 mesh 99.5 %*. Se fabricaron 5 blancos de 35 gr cada uno con diferentes concentraciones atómicas: CuTe , $\text{Cu}_{1.25}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1.5}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ y Cu_2Te . Las condiciones de preparación de todos los blancos fueron las mismas, utilizándose una presión de 16 toneladas por 30 minutos.

3.3. Crecimiento de películas delgadas de Cu_{2-x}Te .

3.3.1. Limpieza de sustratos.

Los sustratos usados para las muestras fueron vidrios rectangulares marca Corning[®]. El proceso de limpieza para los vidrios fue el siguiente:

- Se preparó mezcla crómica: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (dicromato de potasio) + H_2SO_4 (ácido sulfúrico).
- Preparar HNO_3 diluido 3:1 en agua destilada.
- Lavar los vidrios con detergente Dextran, usando una esponja suave. Enjuagar con agua corriente para quitar exceso de jabón, luego enjuagar con agua destilada.
- Poner 10 vidrios en una caja porta-vidrios con mezcla crómica por 24 hrs.
- Recuperar mezcla crómica, lavar vidrios con agua destilada.
- Apilar los vidrios en un vaso de precipitados, llenar con HNO_3 y hervir por 3 horas, sin que se formen burbujas. El vaso debe estar cubierto con película plástica con algunos agujeros de ventilación.

- Enjuagar los vidrios con agua destilada.
- Guardar los vidrios en un frasco con etanol hasta su utilización.

3.3.2. Condiciones de crecimiento.

Todas las muestras fueron crecidas con una fuente de radio frecuencia a 20 W de potencia, y con una distancia de blanco-sustrato de 5 cm. El vacío base fue siempre del orden 10^{-5} Torr, y la presión de trabajo del orden de 2.6 - 6.8 mTorr. El plasma fue formado con un flujo de argón de ultra alta pureza. En cada caso, se realizó pre-erosión por 5 minutos antes de iniciar el depósito del material sobre el sustrato.

A continuación, en la Tabla 3.1, se muestran las especificaciones de la presión de trabajo de cada crecimiento. El tiempo de erosión fue de 30 minutos, excepto para las muestras de alta temperatura (200°C, 300°C y 350°C), para las cuales el tiempo de erosión fue de 60 minutos. Esto fue así ya que a mayor temperatura, el material depositado puede reevaporarse de tal manera que y las películas resultan de un menor espesor.

Tabla 3.1: Especificaciones de la presión de trabajo para todos los crecimientos realizados.

	CuTe	Cu _{1.25} Te	Cu _{1.5} Te	Cu _{1.75} Te	Cu ₂ Te
T.A.	4.9×10^{-3} Torr	4.7×10^{-3} Torr	5.2×10^{-3} Torr	3.1×10^{-3} Torr	4.3×10^{-3} Torr
100 °C	6.8×10^{-3} Torr	3.3×10^{-3} Torr	3.8×10^{-3} Torr	4.4×10^{-3} Torr	3.1×10^{-3} Torr
200 °C	5.8×10^{-3} Torr	5.7×10^{-3} Torr	2.6×10^{-3} Torr	2.3×10^{-3} Torr	3.4×10^{-3} Torr
300 °C	4.8×10^{-3} Torr	2.4×10^{-3} Torr	3.0×10^{-3} Torr	3.8×10^{-3} Torr	3.7×10^{-3} Torr
350 °C	4.8×10^{-3} Torr	2.6×10^{-3} Torr	3.3×10^{-3} Torr	2.7×10^{-3} Torr	3.8×10^{-3} Torr

3.3.3. Aspecto de las películas depositadas.

El aspecto de las películas crecidas dependió de la temperatura de sustrato. Las películas crecidas a baja temperatura son muy reflejantes a la vista y de aspecto homogéneo, mientras que las películas crecidas a temperaturas mayores de 200°C son rugosas y no homogéneas. Todas las películas depositadas a temperatura de 300°C y 350°C fueron las más inhomogéneas, debido a la reevaporación del material en el sustrato. La Figura 3.4

muestra las películas depositadas con el blanco de CuTe.

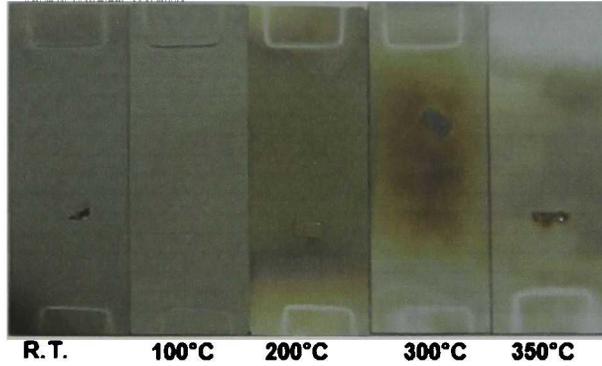


Figura 3.4: Aspecto de las muestras depositadas con el blanco de CuTe. Todas las películas depositadas muestran esta misma tendencia.

El espesor de las películas delgadas fue medido mediante un perfilómetro mecánico Dektak II. El espesor de las películas varió entre 100 y 800 nm, dependiendo de la temperatura de sustrato. Para las muestras de baja temperatura (T.A. y 100°C) los valores se encontraron entre 330 y 800 nm. Las películas depositadas a mayor temperatura tienen un espesor menor. En la Tabla 3.2 se muestran los valores de los espesores medidos.

	CuTe (nm)	Cu _{1.25} Te (nm)	Cu _{1.5} Te (nm)	Cu _{1.75} Te (nm)	Cu ₂ Te (nm)
T.A.	519.1	806.4	778.9	536.8	377.0
100°C	334.0	537.2	480.0	386.2	421.2
200°C	144.2	102.4	359.5	465.1	266.7
300°C	101.0	277.3	208.3	513.2	419.1
350°C	93.5	108.7	235.5	207.4	343.6

Tabla 3.2: Valores de espesor de las películas de Cu_{2-x}Te.

4.1. Estructura y morfología superficial.

4.1.1. Análisis mediante difracción de rayos X.

Todas las películas depositadas a temperatura ambiente, excepto la de concentración de blanco $[Cu]/[Te]= 1.25$, resultaron ser amorfas. Esto se muestra en la Figura 4.1, mientras que casi la totalidad de las películas depositadas a mayores temperaturas resultaron ser policristalinas, conformadas por mezclas de fases. La única película depositada a temperatura ambiente que no resultó ser amorfa mostró estar conformada por una fase cristalina de Te hexagonal. El análisis fue realizado mediante el software MDI Jade 6.5. Se ha reportado en la literatura [1] el crecimiento de películas delgadas de Cu_2Te depositadas mediante co-erosión catódica con estructura policristalina y conformadas por mezclas de fases.

Con el objeto de conocer si las películas delgadas depositadas son homogéneas a través de su volumen, las muestras se midieron con un ángulo de incidencia de 1° , 1.5° , 2.5° y

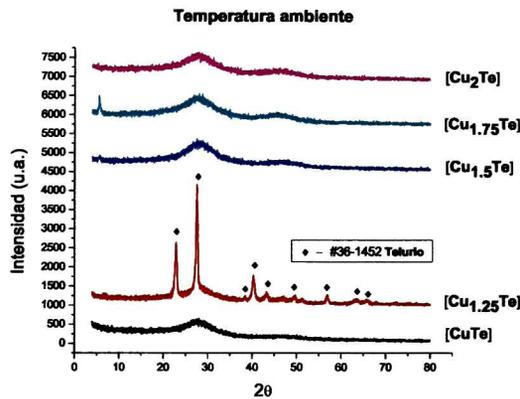


Figura 4.1: Patrones de difracción de las películas de Cu_{2-x}Te depositadas a temperatura ambiente.

5° a 30 kV y una corriente de 20 mA. El rango de barrido en 2θ fue de 3.5° a 80° . Los patrones de difracción de las muestras medidas a distintos ángulos de incidencia, como se puede observar en la Figura 4.2, no mostraron ningún cambio en la posición de sus planos, y la intensidad relativa de los picos también se mantuvo aproximadamente constante. La única diferencia entre ellos es que a medida que aumenta el ángulo de incidencia, empieza a sobresalir en los patrones de difracción la contribución del sustrato de vidrio (amorfo); esto fue corroborado midiendo el patrón de un vidrio limpio.

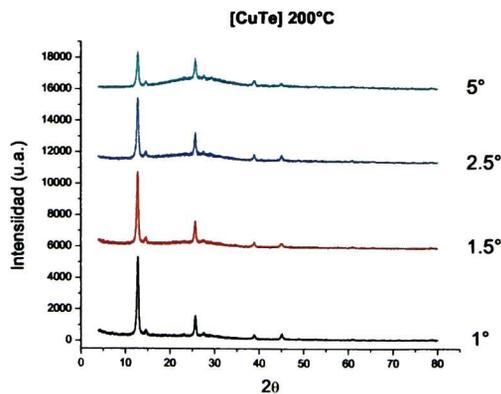


Figura 4.2: Patrones de difracción de la película de CuTe depositada a 200°C , medidos a los ángulos de incidencia 1° , 1.5° , 2.5° y 5° .

La Figura 4.3 muestra los patrones de difracción en función de la concentración $[\text{Cu}]/[\text{Te}]$, para la temperatura fija de sustrato de 100°C , a un ángulo de incidencia θ de 2.5° .

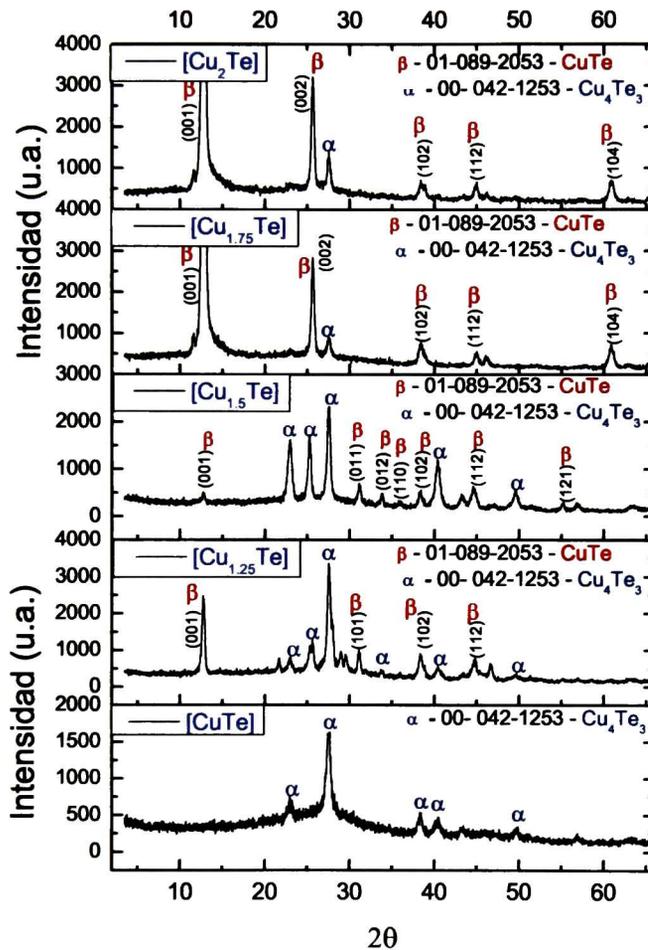


Figura 4.3: Patrones de difracción en función de la concentración $[\text{Cu}]/[\text{Te}]$, para la temperatura de sustrato de 100°C .

Se decidió medir a este ángulo porque el haz de rayos X alcanza a abarcar el volumen de las películas sin que haya demasiada contribución del sustrato de vidrio en los patrones de difracción. Por claridad en la discusión, de aquí en adelante se denotará la concentración en el blanco entre corchetes rectangulares. Para la película crecida a partir del blanco con concentración $[\text{CuTe}]$ solamente se encontró la fase Cu_4Te_3 . Las películas de concentración

[Cu_{1.25}Te] y [Cu_{1.5}Te] mostraron las fases CuTe y Cu₄Te₃; mientras que las películas de concentración [Cu_{1.75}Te] y [Cu₂Te] mostraron que la fase dominante es CuTe, contando con un solo plano de difracción de la fase minoritaria Cu₄Te₃ en la posición 27.5° en 2θ.

Los patrones de difracción de la serie de películas depositadas a 200°C se muestran en la Figura 4.4.

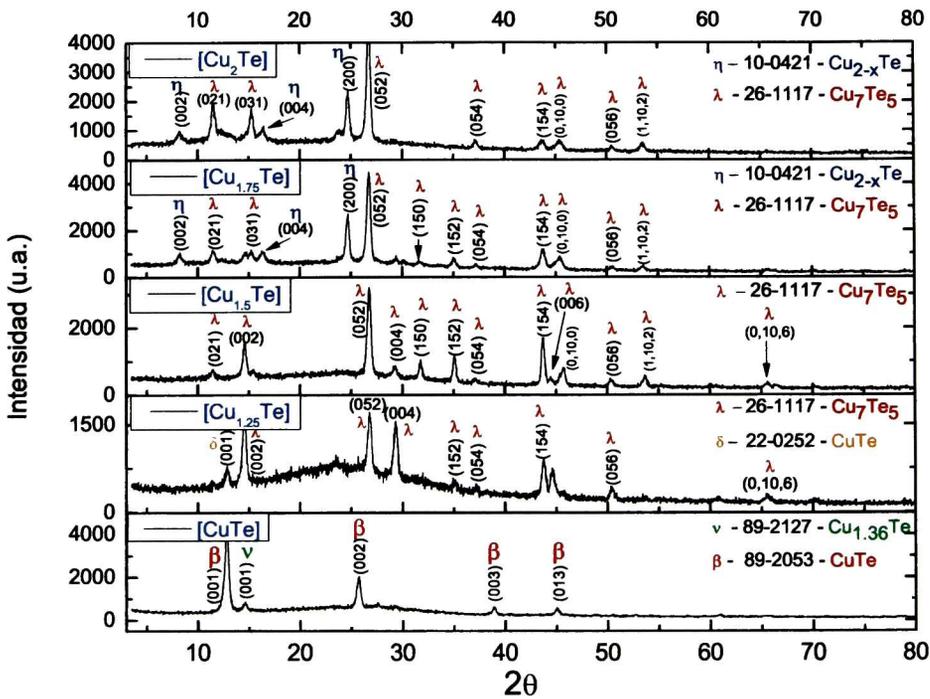


Figura 4.4: Patrones de difracción en función de la concentración [CuTe], para la temperatura de sustrato de 200°C.

Para la concentración [CuTe] se encontraron predominantemente picos de difracción asociados con la fase cristalina CuTe y un pico de difracción de baja intensidad asociado con la fase Cu_{1.36}Te. El pico más intenso corresponde al plano (001) de la fase CuTe. El difractograma de la película crecida a partir del blanco [Cu_{1.25}Te] muestra varios planos de difracción de la fase dominante Cu₇Te₅, y uno de baja intensidad correspondiente a la fase CuTe. Para la concentración [Cu_{1.5}Te] se encontró una sola fase cristalina, la fase Cu₇Te₅, siendo uno de los pocos casos donde sólo se generó una sola fase. Las estructuras

de las películas de concentración $[\text{Cu}_{1.75}\text{Te}]$ y $[\text{Cu}_2\text{Te}]$ mostraron estar conformadas por la mezcla de las fases Cu_7Te_4 y Cu_{2-x}Te . Los patrones de difracción de estas dos películas son similares, con planos comunes, aunque la fase Cu_7Te_4 es dominante.

La Figura 4.5 muestra los patrones de las películas depositadas a la temperatura de sustrato de 300°C .

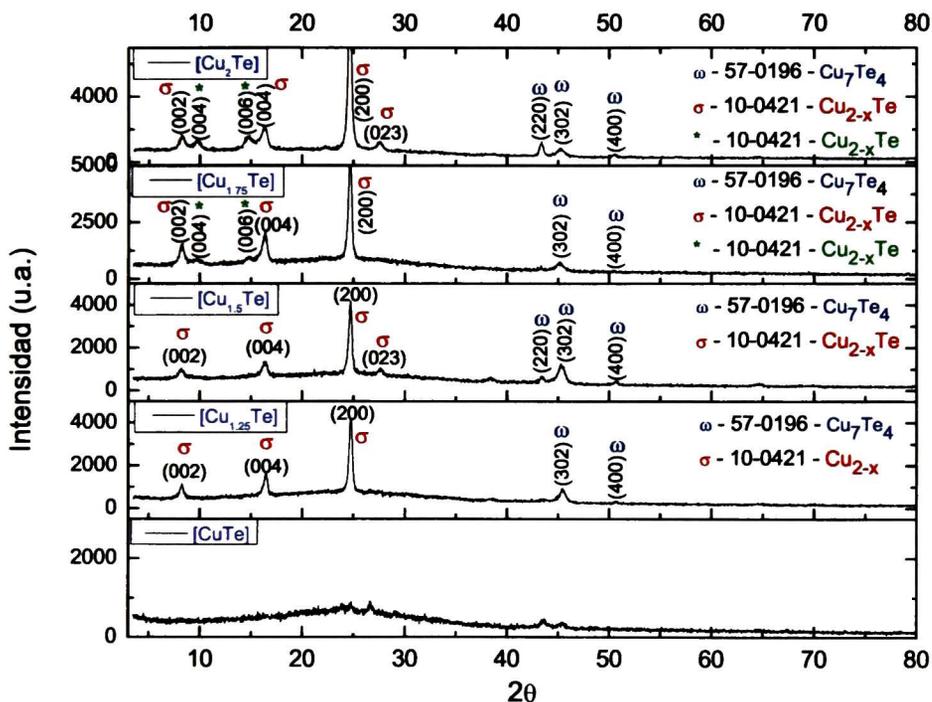


Figura 4.5: Patrones de difracción en función de la concentración $[\text{Cu}]/[\text{Te}]$, para la temperatura de sustrato de 300°C .

Para la concentración $[\text{CuTe}]$ se encontró que su estructura es prácticamente amorfa. Las demás películas mostraron que su estructura cristalina está conformada por la misma mezcla de fases: Cu_{2-x}Te y la fase Cu_7Te_4 . Como se puede ver en la Figura 4.5, tienen varios planos de difracción comunes, siendo el plano (200) del Cu_2Te el más intenso, en la posición 24.5° . Los planos asociados a la fase Cu_{2-x}Te se encontraron a ángulos menores de 30° , mientras que los planos de difracción asociados a la fase Cu_7Te_4 se presentaron a ángulos mayores de 40° y con baja intensidad. Marcados con asteriscos verdes se encuen-

tran los planos asociados a la fase Cu_{2-x}Te , pero con diferente parámetro de red c , es decir, una fase modulada. Se discute esta cuestión en la sección 5.1.

En la Figura 4.6 se encuentran los patrones de difracción de las películas de Cu_{2-x}Te depositadas a 350°C .

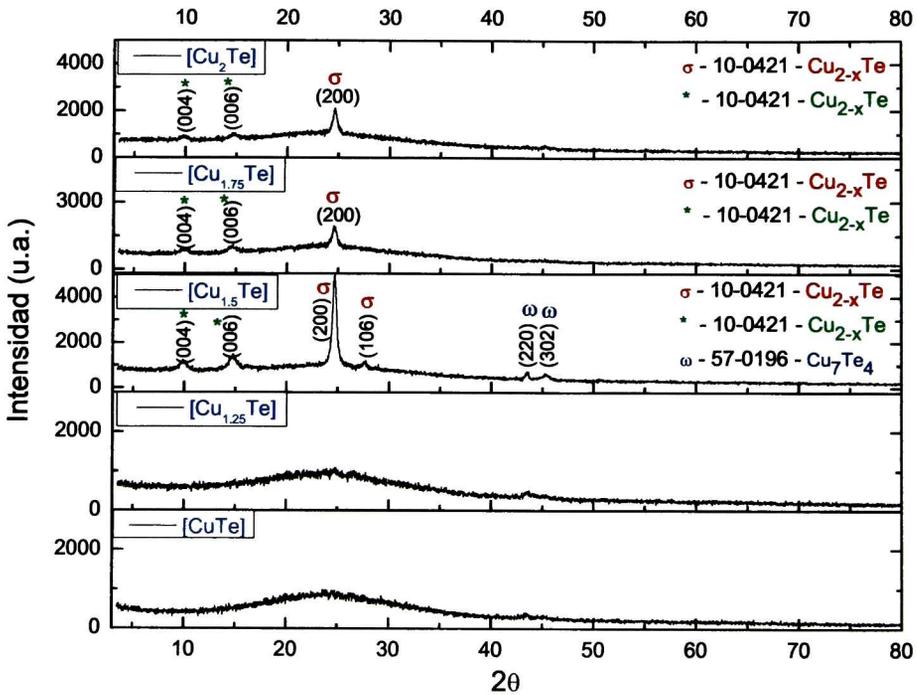


Figura 4.6: Patrones de difracción en función de la concentración $[\text{CuTe}]$, para la temperatura de sustrato de 350°C .

Las estructuras de las películas de concentración $[\text{CuTe}]$ y $[\text{Cu}_{1.25}\text{Te}]$ resultaron ser amorfas. La película de concentración $[\text{Cu}_{1.5}\text{Te}]$ mostró una estructura cristalina conformada por las fases: Cu_{2-x}Te y Cu_7Te_4 . Se observa una orientación preferencial de los planos (200) asociados a la fase Cu_{2-x}Te , en la posición 24.7° , siendo ésta la fase dominante. A partir de 40° se encuentran dos picos asociados a la fase Cu_7Te_4 , sin embargo, su intensidad es baja comparada con la intensidad de los picos de la fase Cu_{2-x}Te . Las películas de concentración $[\text{Cu}_{1.75}\text{Te}]$ y $[\text{Cu}_2\text{Te}]$ mostraron una estructura cristalina conformada por las fases Cu_{2-x}Te , tal como se ve en la Figura 4.6. Igualmente, los planos

principales se encuentran para ángulos menores de 30° , y la orientación preferencial es a lo largo de los planos (200). En todos los difractogramas de la Figura 4.6 se observa un fondo relacionado a material amorfo. Es evidente de la Figura 4.6 que la temperatura de sustrato de 350°C no fue apropiada para el crecimiento de material cristalino del sistema Cu_{2-x}Te . La identificación de los picos asociados a la fase modulada Cu_{2-x}Te (etiquetada con asteriscos verdes) fue realizada mediante la simulación del patrón de difracción a partir de un archivo .CIF (Crystallographic Information File) de la estructura cristalina $\text{Cu}_{1.81}\text{Te}$ con el software MDI Jade 6.5. Se encontró que el parámetro de red c tiene un valor de 36.1 \AA .

En la Tabla 4.1 se muestra una tabla con las fases encontradas en las películas del sistema Cu_{2-x}Te , y el promedio de sus parámetros de red calculados a partir de la ley de Bragg. En algunos casos no fue posible obtener todos los parámetros de red debido a que no se contó con los picos de difracción apropiados para su determinación. A altas temperaturas aparecen las fases Cu_{2-x}Te y Cu_7Te_4 , mientras que a bajas temperaturas aparecen las fases CuTe y Cu_4Te_3 . A la temperatura intermedia de 200°C aparece la fase Cu_7Te_5 para casi todas las concentraciones, excepto para la concentración $[\text{CuTe}]$, cuya película está conformada por la mezcla de fases CuTe y $\text{Cu}_{1.36}\text{Te}$. En los patrones de difracción se observa que, no obstante de aparecer dos fases, una es dominante en la mayoría de los casos.

En la Tabla 4.2 se listan las fases dominantes para cada concentración de Cu y Te en el blanco y para cada temperatura de sustrato empleada. Como se puede observar, la fase Cu_{2-x}Te se forma cuando la temperatura de sustrato fue de 300 y 350°C , excepto para la concentración en el blanco de $[\text{CuTe}]$, donde hubo formación de material amorfo a ambas temperaturas. Para la concentración $[\text{Cu}_{1.25}\text{Te}]$ el material amorfo apareció solamente a 350°C . En la misma tabla se observa que la fase dominante en las películas crecidas a 200°C fue la Cu_7Te_5 para todas las concentraciones en el blanco, excepto la $[\text{CuTe}]$, en la cual la fase dominante fue precisamente la CuTe . En los crecimientos hechos a 100°C la que se formó con más frecuencia fue la Cu_4Te_3 para las concentraciones de blanco $[\text{CuTe}]$

[Cu]/[Te]		FASES ENCONTRADAS.				
2	Amorfo	CuTe: $c = 6.93 \text{ \AA}$	Cu _{2-x} Te: $c = 21.61 \text{ \AA}$ Cu ₇ Te ₅ : $a = 3.95 \text{ \AA}$	Cu _{2-x} Te: $a = 8.34 \text{ \AA}$ $c = 21.44 \text{ \AA}$ *Cu _{2-x} Te: $c = 36.1 \text{ \AA}$	Cu _{2-x} Te: $a = 8.33 \text{ \AA}$ *Cu _{2-x} Te: $c = 36.1 \text{ \AA}$	
		Cu ₄ Te ₃	$b = 19.83 \text{ \AA}, c = 12.26 \text{ \AA}$	Cu ₇ Te ₄		
1.75	Amorfo	CuTe: $c = 6.93 \text{ \AA}$	Cu _{2-x} Te: $c = 21.60 \text{ \AA}$ Cu ₇ Te ₅ : $a = 3.95 \text{ \AA}$	Cu _{2-x} Te: $a = 8.31 \text{ \AA}$ $c = 21.52 \text{ \AA}$ *Cu _{2-x} Te: $c = 36.1 \text{ \AA}$	Cu _{2-x} Te: $a = 8.33 \text{ \AA}$ *CuTe: $c = 36.1 \text{ \AA}$	
		Cu ₄ Te ₃	$b = 19.83 \text{ \AA}, c = 12.26 \text{ \AA}$	Cu ₇ Te ₄		
1.5	Te	CuTe: $c = 6.91 \text{ \AA}$	Cu ₇ Te ₅ : $a = 3.96 \text{ \AA}$, $b = 19.84 \text{ \AA}, c = 12.24 \text{ \AA}$	Cu _{2-x} Te: $a = 8.31 \text{ \AA}$ $c = 21.52 \text{ \AA}$	Cu _{2-x} Te: $a = 8.32 \text{ \AA}$ *Cu _{2-x} Te: $c = 36.1 \text{ \AA}$	
1.25	Amorfo	CuTe: $c = 6.93 \text{ \AA}$	CuTe: $c = 6.93 \text{ \AA}$ Cu ₇ Te ₅ : $a = 3.97 \text{ \AA}$	Cu _{2-x} Te: $a = 8.30 \text{ \AA}$ $c = 21.48 \text{ \AA}$	Amorfo	
		Cu ₄ Te ₃	$b = 19.93 \text{ \AA}, c = 12.19 \text{ \AA}$	Cu ₇ Te ₄		
1	Amorfo	Cu ₄ Te ₃	CuTe: $c = 6.92 \text{ \AA}$	Amorfo	Amorfo	
		Cu ₁₃₆ Te				
T.A.		100° C	200° C	300° C	350° C	
Temp. Substrato						

Tabla 4.1: Fases encontradas en las películas delgadas, y el promedio de sus parámetros de red (no todos se pudieron determinar). La fase Cu_{2-x}Te tiene un asterisco para indicar que su parámetro de red c fue calculado mediante un ajuste al patrón de difracción.

y [Cu_{1.5}Te]. Para las concentraciones [Cu_{1.75}Te] y [Cu₂Te] la fase dominante fue CuTe.

Cu/Te		FASES DOMINANTES.				
2	Amorfo	CuTe	Cu ₇ Te ₅	Cu _{2-x} Te	Cu _{2-x} Te	
		CuTe	Cu ₇ Te ₅	Cu _{2-x} Te	Cu _{2-x} Te	
1.75	Amorfo	CuTe	Cu ₇ Te ₅	Cu _{2-x} Te	Cu _{2-x} Te	
1.5	Te	Cu ₄ Te ₃	Cu ₇ Te ₅	Cu _{2-x} Te	Cu _{2-x} Te	
1.25	Amorfo	Cu ₄ Te ₃	Cu ₇ Te ₅	Cu _{2-x} Te	Amorfo	
		CuTe	Cu ₇ Te ₅	Cu _{2-x} Te	Amorfo	
1	Amorfo	Cu ₄ Te ₃	CuTe	Amorfo	Amorfo	
		Cu ₄ Te ₃	CuTe	Amorfo	Amorfo	
T.A.		100° C	200° C	300° C	350° C	
Temp. Substrato						

Tabla 4.2: Fases dominantes formadas en las películas de Cu_{2-x}Te.

En la Tabla 4.3 se muestran las fichas y grupos espaciales de las fases cristalinas encontradas en las películas del sistema Cu_{2-x}Te. No se incluyen las películas depositadas

a temperatura ambiente. Las fases trigonales empezaron a formarse a partir de la temperatura de sustrato de 300°C (Cu_7Te_4 y Cu_{2-x}Te). A 200°C la fase que se formó con más frecuencia fue con simetría ortorrómbica (Cu_7Te_5).

Película	Fases y ficha PFD	Grupo espacial
CuTe /100°C	Cu_4Te_3 #42-1253 [2]	P4/nmm (129) Tetragonal
Cu_{1.5}Te /100°C	Cu_4Te_3 #42-1253 [2]	P4/nmm (129) Tetragonal
	CuTe #89-2053 [3]	Pmmn (59) Ortorrómbica
Cu_{1.25}Te/100°C	CuTe #89-2053 [3]	Pmmn (59) Ortorrómbica
Cu_{1.75}Te/100°C	Cu_4Te_3 #42-1253 [2]	P4/nmm (129) Tetragonal
Cu₂Te /100°C	CuTe #89-2053 [3]	Pmmn (59) Ortorrómbica
	$\text{Cu}_{2.72}\text{Te}_2$ #89-2127 [4]	P4/nmm (129) Tetragonal
Cu_{1.25}Te/200°C	CuTe #22-0252 [5]	Pmmn (59) Ortorrómbica
	Cu_7Te_5 #26-1117 [6]	P Ortorrómbica
Cu_{1.5}Te /200°C	Cu_7Te_5 #26-1117 [6]	P Ortorrómbica
Cu_{1.75}Te /200°C	Cu_7Te_5 #26-1117 [6]	P Ortorrómbica
Cu₂Te /200°C	Cu_{2-x}Te #10-0421 [7]	P3m1 (156) Trigonal
Cu_{1.25}Te/300°C		
Cu_{1.5}Te /300°C	Cu_{2-x}Te #57-0477 [8]	P3m1 (156) Trigonal
Cu_{1.75}Te/300°C	Cu_7Te_4 #57-0196 [9]	P3m1 (156) Trigonal
Cu₂Te /300°C		
Cu_{1.5}Te /350°C	Cu_{2-x}Te #10-0421 [7]	P3m1 (156) Trigonal
	Cu_7Te_4 #57-0196 [9]	P3m1 (156) Trigonal
Cu_{1.75}Te /350°C	Cu_{2-x}Te #10-0421 [7]	P3m1 (156) Trigonal
Cu₂Te /350°C		

Tabla 4.3: Tabla de las fases cristalinas encontradas en las películas de Cu_{2-x}Te , sus grupos espaciales, sus fichas cristalográficas y referencias.

4.1.2. Estructuras cristalinas

En esta sección se muestran las estructuras cristalinas de las fases más representativas que se formaron en las películas de Cu_{2-x}Te , con el objeto de visualizar cómo están conformadas y el acomodo de sus capas de átomos. En la Figura 4.7 se puede observar la celda unitaria del CuTe ortorrómbico, cuyo grupo espacial es el $Pmmn$. La Figura 4.8 muestra el arreglo de las capas de Cu y Te de esta misma fase; en este caso, a lo largo del eje c , una capa de átomos de Te es seguida por dos capas de átomos de Cu.

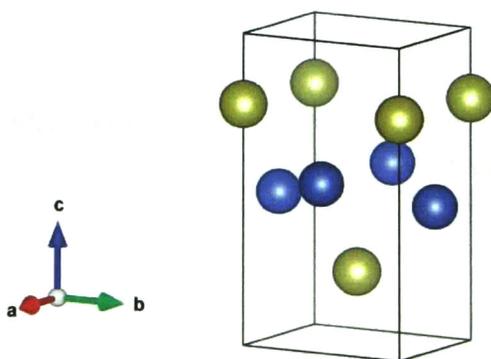


Figura 4.7: Celda unitaria de la estructura cristalina de la fase CuTe ortorrómbica, grupo espacial $Pmmn$. Las esferas azules representan átomos de Cu, las esferas verdes representan átomos de Te.

La Figura 4.9 muestra la celda unitaria de la estructura cristalina de la fase Cu_4Te_3 tetragonal, grupo espacial $P4/nmm$. Las Figuras 4.10 y 4.11 muestran la celda unitaria de la estructura cristalina de Cu_{2-x}Te (trigonal, $P3m1$). Para todas las Figuras, las esferas azules representan átomos de Cu, las esferas azules llenadas parcialmente representan su probabilidad de ocupancia en la estructura y las esferas verdes representan átomos de Te.

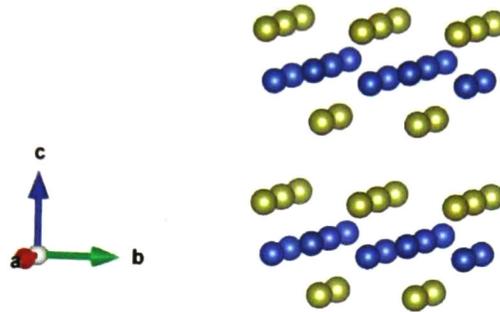


Figura 4.8: Representación de las capas de átomos de la estructura cristalina de la fase CuTe ortorrómbica, grupo espacial $Pmmn$. Las esferas azules representan átomos de Cu, las esferas cafés representan átomos de Te.

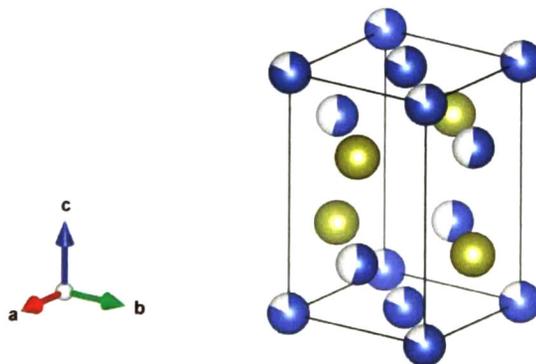


Figura 4.9: Celda unitaria de la estructura cristalina de la fase Cu_4Te_3 . Las esferas azules representan átomos de Cu, las esferas azules llenadas parcialmente representan probabilidad de ocupancia y las esferas cafés representan átomos de Te.

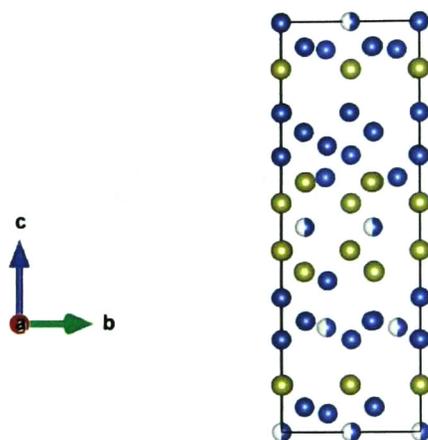


Figura 4.10: Vista a lo largo del eje a de la celda unitaria de la estructura cristalina de Cu_{2-x}Te trigonal, grupo espacial $P\bar{3}m1$. Las esferas azules representan átomos de Cu, las esferas azules semillenas representan su ocupancia y las esferas cafés representan átomos de Te.

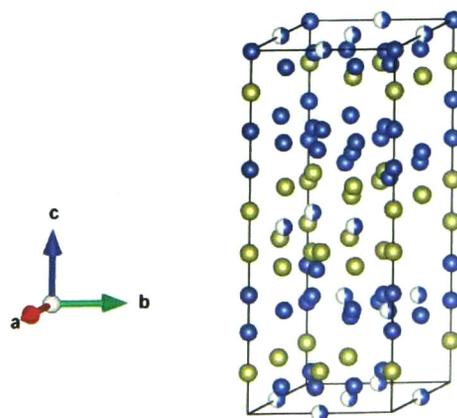


Figura 4.11: Celda unitaria de la estructura cristalina de Cu_{2-x}Te trigonal, grupo espacial $P\bar{3}m1$. Las esferas azules representan átomos de Cu, las esferas azules semillenas representan su ocupancia y las esferas cafés representan átomos de Te.

4.1.3. Morfología superficial

Los equipos usados para obtener las micrografías fueron una microsonda electrónica JEOL y un microscopio electrónico de barrido marca Philips modelo XL-30, y todas las micrografías fueron tomadas a 5000X, en ambos equipos.

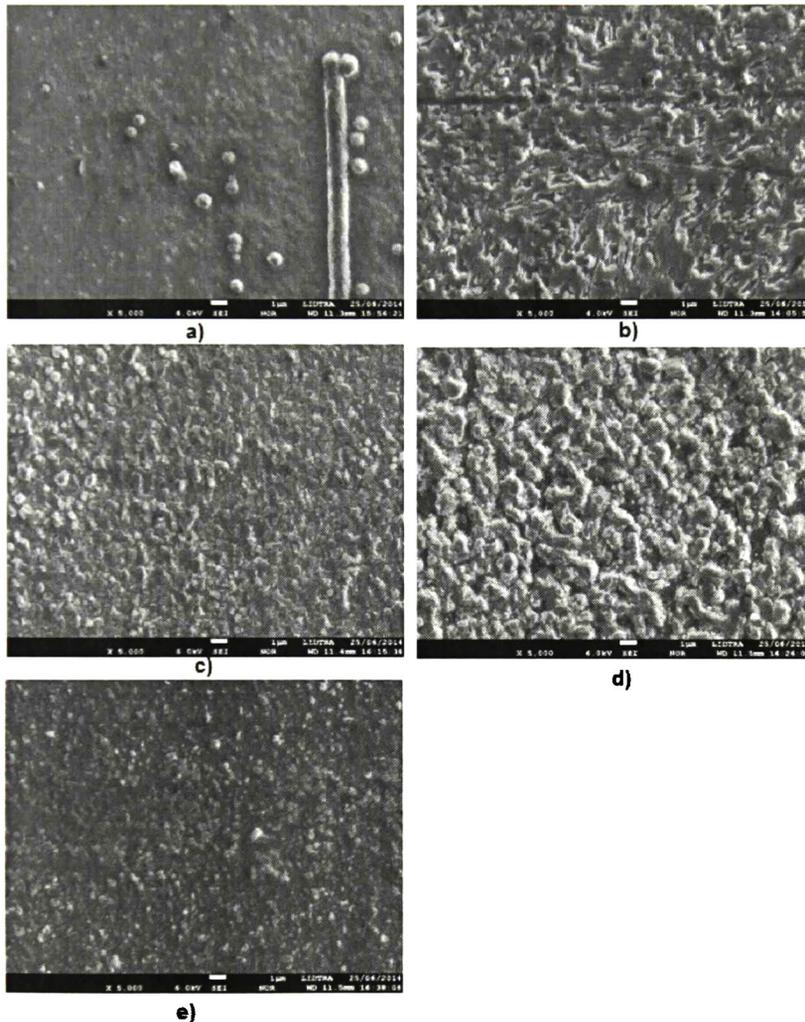


Figura 4.12: Morfología superficial de las películas delgadas de $[\text{Cu}_{1.75}\text{Te}]$ crecidas a diferentes temperaturas de sustrato: a) temperatura ambiente, b) 100°C, c) 200°C, d) 300°C y e) 350°C. La barra de escala corresponde a 1 μm.

Las que se muestran en la Figura 4.12 fueron tomadas en el equipo JEOL, y son de la serie de películas de concentración $[\text{Cu}_{1.75}\text{Te}]$. Se eligió medir una serie completa para determinar el comportamiento de la morfología superficial en función de la temperatu-

ra a concentración de blanco constante. La película depositada a temperatura ambiente mostró agregados de forma circular o esférica de aproximadamente $1\mu\text{m}$ de diámetro, e incluso formaciones de tipo filamento de estos agregados; todo esto sobre un fondo de baja rugosidad. Esta película a simple vista es muy reflejante. Por otra parte, las películas depositadas a mayor temperatura se ven rugosas y poco homogéneas. Las micrografías de estas películas muestran la rugosidad superficial, siendo la película depositada a 300°C la más rugosa. La micrografía de la película depositada a 350°C mostró que el tamaño de grano fue más pequeño que la película depositada a 300°C .

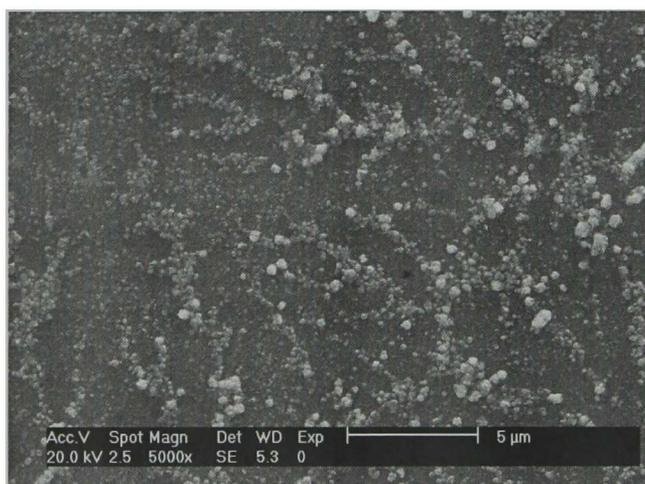


Figura 4.13: Morfología superficial de la película de $[\text{CuTe}]$ depositada a 100°C . Fase dominante: Cu_4Te_3 .

La Figura 4.13 muestra la morfología superficial de la película de concentración de blanco $[\text{CuTe}]$ depositada a 100°C donde se observan agregados de diferentes tamaños, todos ellos menores a $1\mu\text{m}$, sobre un fondo de baja rugosidad. En la Figura 4.14 se puede observar la micrografía de la película de $[\text{CuTe}]$ depositada a 200°C . Se observa una mayor rugosidad en el fondo y la formación de agregados de mayor tamaño que en el caso de 100°C , Figura anterior. En estas dos Figuras, 4.13 y 4.14, se observa también la tendencia de los agregados en la superficie a alinearse y formar estructuras lineales.

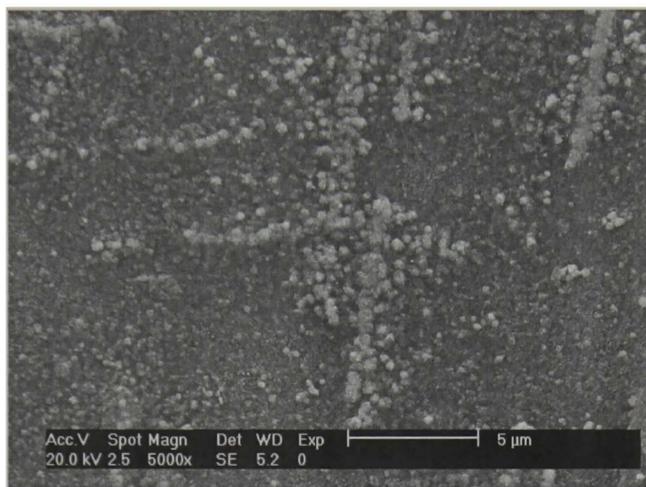


Figura 4.14: Morfología superficial de la película de [CuTe] depositada a 200°C. Fase dominante: CuTe.

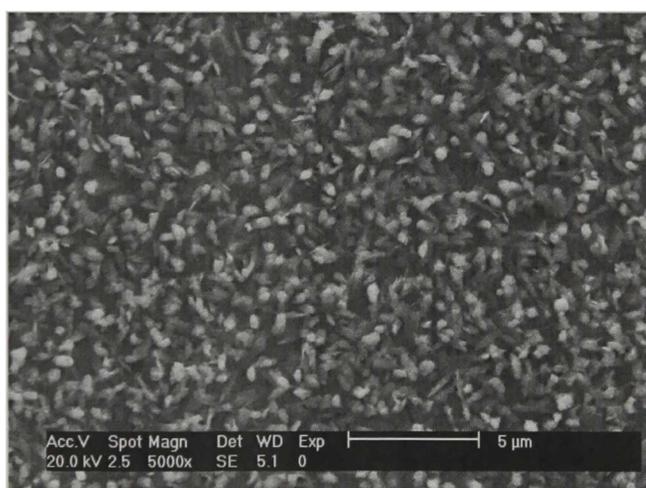


Figura 4.15: Morfología superficial de la película de [Cu_{1.5}Te] depositada a 100°C. Fase dominante: Cu₄Te₃.

La Figura 4.15 muestra la morfología superficial de la película de $[\text{Cu}_{1.5}\text{Te}]$ depositada a 100°C que, a diferencia de las anteriores, muestra que los agregados se encuentran uniformemente conglomerados con una morfología muy diferente a las anteriores en forma de hojuelas.

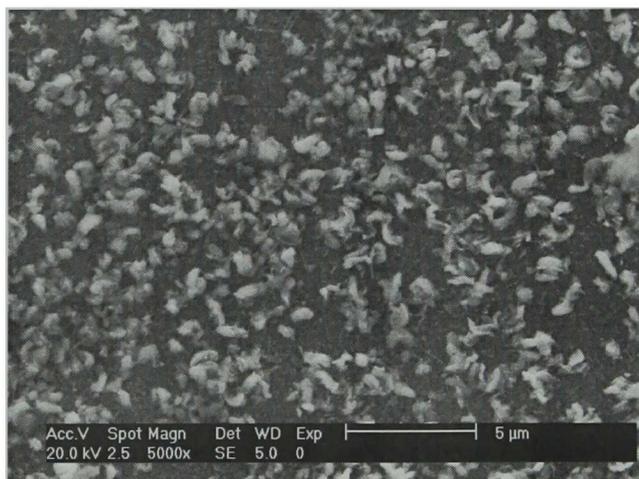


Figura 4.16: Morfología superficial de la película de $[\text{Cu}_{1.5}\text{Te}]$ depositada a 200°C . Fase dominante: Cu_7Te_5 .

Para la película de $[\text{Cu}_{1.5}\text{Te}]$ depositada a 200°C se observa una morfología muy parecida a la depositada a 100°C , pero con los agregados más grandes, como se puede observar en la Figura 4.16. Esta película está conformada por una sola fase cristalina, Cu_7Te_5 , como se puede ver en la Tabla 4.1.

Las Figuras 4.17 y 4.18 muestran la morfología superficial de las películas de $[\text{Cu}_2\text{Te}]$ depositadas a 200 y 300°C , respectivamente. Se puede observar que constan de superficies rugosas donde el tamaño de los agregados fue mayor para el caso de 300°C con una morfología ya no en forma de hojuelas; en general, la morfología superficial y la forma y tamaño de los agregados varió considerablemente dependiendo de las fases cristalinas presentes y, por lo tanto, dependientes de la temperatura de crecimiento y de la concentración relativa de Cu y Te.

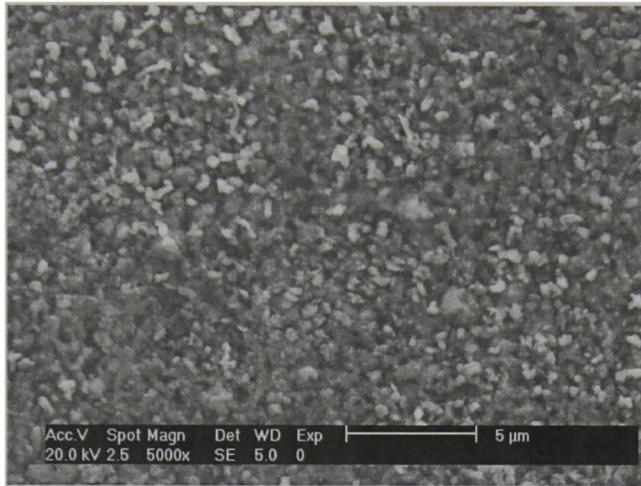


Figura 4.17: Morfología superficial de la película de [Cu₂Te] depositada a 200°C. Fase dominante: Cu₇Te₅.

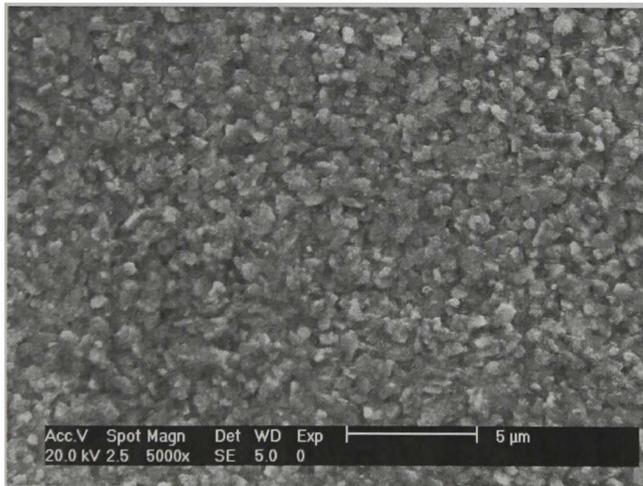


Figura 4.18: Morfología superficial de la película de [Cu₂Te] depositada a 300°C. Fase dominante: Cu_{2-x}Te.

4.2. Propiedades ópticas.

4.2.1. Microespectroscopía Raman.

Se midieron los espectros Raman de todas las películas, con un espectrómetro Dilor Labram II, a temperatura ambiente (300K). Se usaron diferentes filtros de densidad neutra para controlar la potencia del laser. Se observó que al usar filtros de baja atenuación se formaban segregaciones de Te, debido a la fotocristalización inducida por el calentamiento local inducido por el laser, y aparecía una señal muy fuerte debida a cúmulos de Te. Los filtros que reducían la potencia del láser a menos de la mitad fueron los más apropiados al no modificar la muestra.

Todas las películas mostraron la misma tendencia en sus espectros: una banda ancha y de baja intensidad a bajas frecuencias, entre 60 y 180 cm^{-1} ; y a partir de 180 cm^{-1} no existe ninguna señal importante, como se puede observar en la Figura 4.19. La aparición de una señal a bajas frecuencias se debe a que existen 19 modos activos Raman (y 17 IR activos) por debajo de los 200 cm^{-1} para este material según cálculos preliminares realizados para el Cu_7Te_4 [10]. Por lo tanto, es posible que la señal observada en la Figura 4.19 sea la convolución de 17 bandas Raman que no se pudieron resolver. Otro factor que puede influir en la débil señal observada en la Figura 4.19 es que la longitud de penetración del láser debe ser muy pequeña debido a la alta densidad de portadores libres de este material, ya que es un semiconductor degenerado. Por tanto, el volumen iluminado por el láser debe ser muy pequeño.

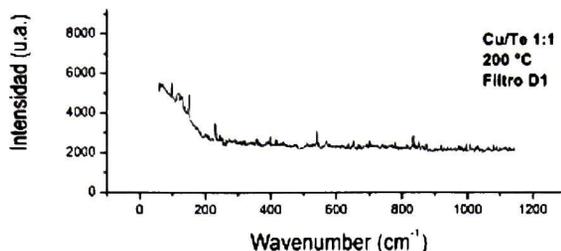


Figura 4.19: Espectro Raman de película de [CuTe] depositada a 100°C. Todas las películas mostraron esta misma tendencia en sus espectros Raman.

4.2.2. Reflectancia y transmitancia.

Con el objeto de tener mediciones representativas de las propiedades ópticas de las películas, las mediciones de reflectancia y transmitancia se realizaron solamente para las películas cuya superficie fuese homogénea y de apariencia especular. Es decir, solamente se realizaron mediciones para las muestras que se muestran en la Tabla 4.4. Las mediciones se realizaron en un equipo Cary 5000 UV-VIS-NIR.

Composición del blanco	Temp. de sustrato (°C)	Espesor (nm)	Fase dominante
[CuTe]	T.A.	519	Amorfa
[CuTe]	100	334	Cu ₄ Te ₃
[Cu _{1.25} Te]	T.A.	806	Amorfa
[Cu _{1.25} Te]	200	102	Cu ₇ Te ₅
[Cu _{1.5} Te]	200	359	Cu ₇ Te ₅
[Cu ₂ Te]	T.A.	377	Amorfa

Tabla 4.4: Muestras a las que se les realizaron mediciones de reflectancia y transmitancia. Su temperatura de sustrato y sus espesores.

La característica especular de la superficie de estas muestras se debe a que, o son películas amorfas, o porque son una mezcla de material amorfo y policristalino, según los datos de difracción de rayos X. La naturaleza misma de materiales amorfos conlleva tamaños de grano de unos cuantos nanómetros lo cual produce superficies de muy baja rugosidad. Por el contrario, en el caso de películas policristalinas los tamaños de grano grandes producen superficies de mayor rugosidad.

En la mayoría de los casos, los espectros de reflectancia y transmitancia mostraron oscilaciones de interferencia debidas a las reflexiones múltiples de la luz en las interfaces aire/película y película/substrato. Dichas oscilaciones modificaron substancialmente los espectros en las regiones de transparencia. En el caso de la película $[\text{Cu}_{1.25}\text{Te}]$ crecida a 200°C dicha interferencia no fue evidente por lo que se tomará como base para el análisis de los espectros del resto de las películas. La Figura 4.20 muestra los espectros de transmisión (T) y reflexión (R) de esta película.

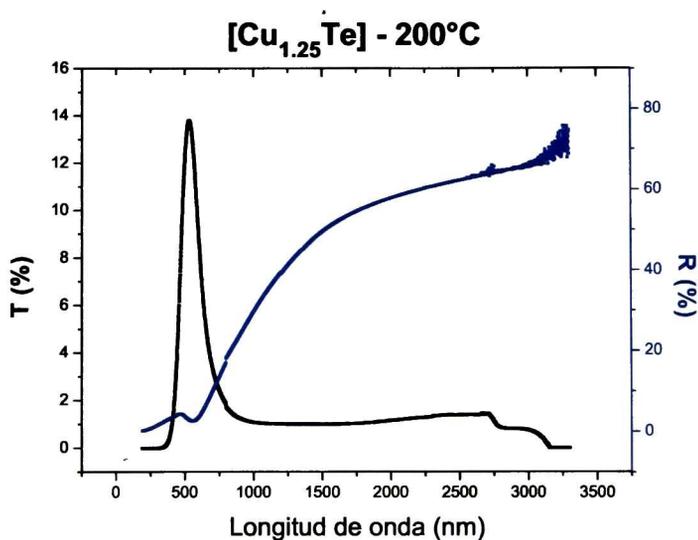


Figura 4.20: Espectros de reflectancia y transmitancia de la película de concentración $[\text{Cu}_{1.25}\text{Te}]$ depositada a 200°C . Fase cristalina dominante: Cu_7Te_5 .

Como se puede observar, existe transmitancia en un intervalo pequeño de longitudes de onda (380 - 880 nm) con un máximo ligeramente menor al 14% en aproximadamente 515 nm. Esta baja transmisión es la responsable de que no se observen oscilaciones de interferencia en los espectros de R y T. Es decir, los haces reflejados en la interfaz película/substrato no alcanzan a salir de la película (son absorbidos), por lo que no pueden interferir con los haces reflejados en la interfaz aire/película. La reflectividad es menor al 5% en la región UV-visible del espectro y aumenta monótonicamente hasta un 68% en el infrarrojo (~ 3000 nm).

Una baja transmisión ocurrió también para la muestra $[\text{Cu}_{1.5}\text{Te}]$ -200°C, e igualmente no se observaron oscilaciones en los espectros R y T, Figura 4.21. Cabe mencionar que la fase cristalina dominante en estas dos muestras es la Cu_7Te_5 ; razón por la cual los espectros R y T de estas películas tiene características similares. Sin embargo, cabe aclarar que la baja reflectividad de la muestra $[\text{Cu}_{1.5}\text{Te}]$ -200°C, Figura 4.21, tiene una fuerte contribución de la rugosidad de su superficie que fue mayor a la del resto de las películas medidas. Para dicha muestra, $[\text{Cu}_{1.5}\text{Te}]$ -200°C existe transmitancia en el intervalo de longitudes de onda de 400 - 800 nm con un máximo menor al 1.5% en aproximadamente 545 nm. La transmitancia aumenta monótonicamente de 0.4 a 1.2% en el intervalo de 900 - 2700 nm.

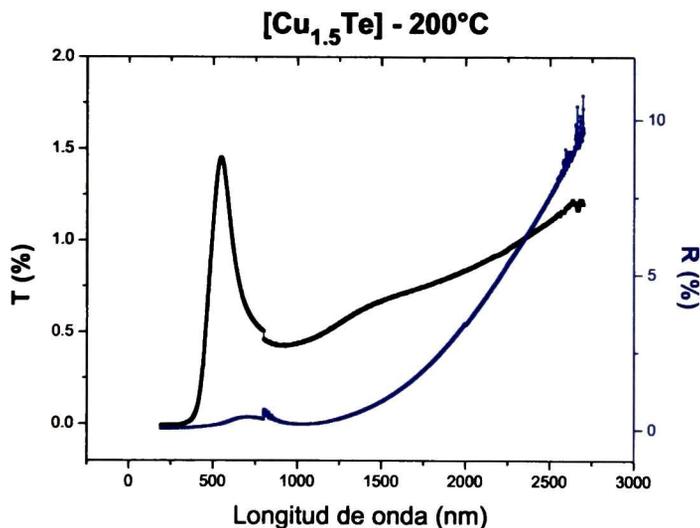


Figura 4.21: Espectros de reflectancia y transmitancia de la película de concentración $[\text{Cu}_{1.5}\text{Te}]$ depositada a 200°C. Fase cristalina dominante: Cu_7Te_5 .

Para el resto de las muestras, los valores de transmitancia fluctuaron entre 30 y 40% y los espesores (ver Tabla 4.4) no fueron lo suficientemente gruesos como para absorber los haces reflejados en la interfaz película/substrato y evitar así la presencia de efectos de interferencia.

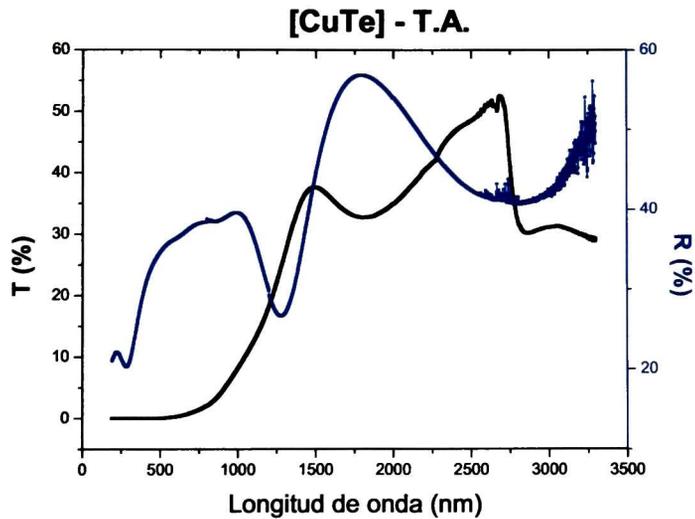


Figura 4.22: Espectros de reflectancia y transmitancia de la película de concentración [CuTe] depositada a temperatura ambiente. Estructura amorfa.

La Figura 4.22 muestra los espectros R y T de la película crecida a partir del blanco de [CuTe] crecida a temperatura ambiente. Como se puede observar hay diferencias importantes con los espectros de la Figura 4.20. La absorción abrupta alrededor de los 2700 nm es debida al vidrio del sustrato. Por otro lado, la ventana de transmisión aumentó hacia el infrarrojo, así como el porcentaje de transmisión el cual es alrededor del 40%. La reflectividad presenta características propias del material desde el visible hasta los 875 nm aproximadamente. Para longitudes de onda mayores aparecen las oscilaciones alrededor del valor medio de la reflectancia. Los valores de la reflectancia media de la película se encuentran al centro de las oscilaciones de interferencia. Análogamente al caso anterior, de acuerdo a los datos de la Figura 4.22 la reflectancia de ésta muestra alcanza valores superiores al 50% para longitudes de onda cercanas a 3000 nm.

En el caso de la película [CuTe]-100°C, Figura 4.23, la ventana de transmisión se corre aún más hacia el infrarrojo, en comparación con las películas de los casos anteriores. En este caso, el material empieza a transmitir alrededor de los 1120 nm. La reflectividad tiene características muy similares a las del caso anterior.

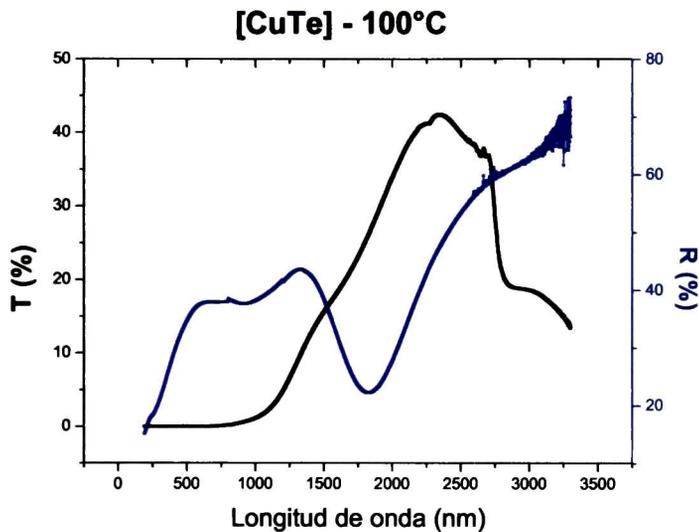


Figura 4.23: Espectros de reflectancia y transmitancia de la película de concentración [CuTe] depositada a 100°C. Fase dominante: Cu_4Te_3 .

Los espectros de R y T de la película crecida a partir del blanco $[\text{Cu}_{1.25}\text{Te}]$ a temperatura ambiente se muestran en la Figura 4.24. La ventana de transmitancia en este caso es más angosta que los dos casos previos, iniciando alrededor de los 1350 nm y alcanzando valores alrededor de 35 % en su valor medio para longitudes de onda alrededor de los 2050 nm. La reflectividad, por su parte, presenta las oscilaciones de interferencia alrededor de valores de la reflectividad media, los cuales ascienden monótonicamente como en el caso de la muestra $[\text{Cu}_{1.25}\text{Te}]$ -200°C (que no presentó oscilaciones de interferencia) oscilando alrededor de ~55 % a 2000 nm.

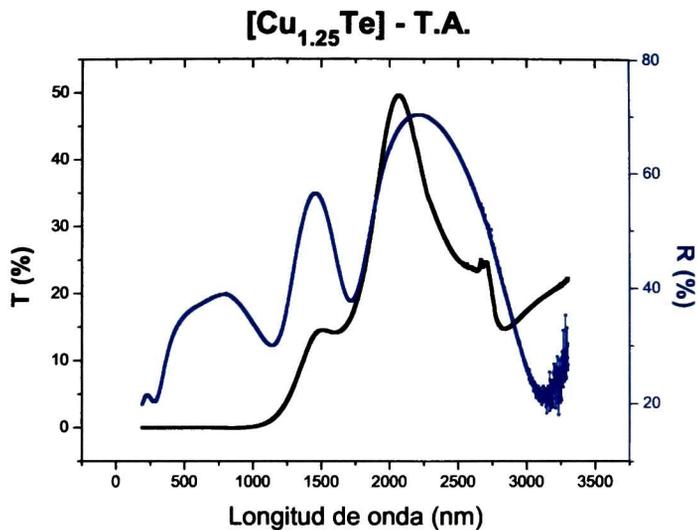


Figura 4.24: Espectros de reflectancia y transmitancia de la película de concentración $[\text{Cu}_{1.25}\text{Te}]$ depositada a temperatura ambiente. Estructura amorfa.

Finalmente, los espectros T y R de la Figura 4.25 corresponden a la película crecida a temperatura ambiente usando el blanco de composición $[\text{Cu}_2\text{Te}]$. Dichos espectros tienen características similares a las ya descritas. El inicio de la transmisión ocurre por los 1125 nm, aumentando con la longitud de onda hasta alcanzar valores del orden de 40% hacia los 2700 nm. Por otro lado, una característica particular de la reflectividad de esta muestra, con respecto a los casos anteriores, es que los patrones de interferencia presentes en la reflectividad no oscilan alrededor de un valor medio ascendente, como ocurrió en los espectros anteriormente analizados. Por su parte, la reflectividad en la región UV fue mayor a la de las películas anteriormente analizadas, fluctuando ésta entre 12-14% e incrementándose hasta alcanzar un valor de $\sim 35\%$ por los 1125 nm.

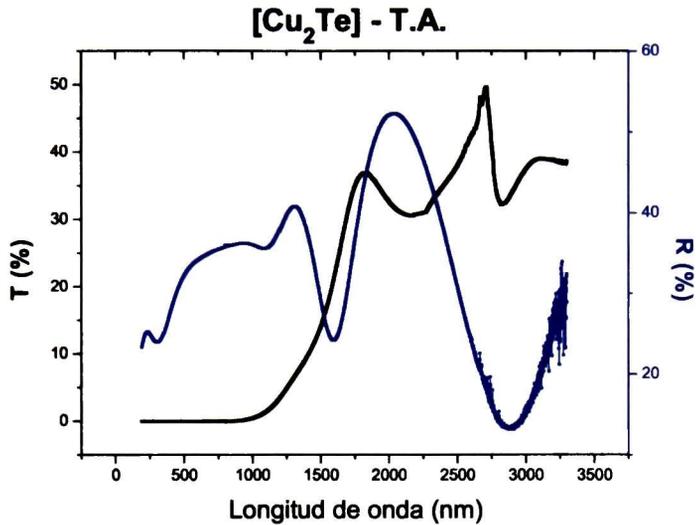


Figura 4.25: Espectros de reflectancia y transmitancia de la película de concentración [Cu₂Te] depositada a temperatura ambiente. Estructura amorfa.

En general, los espectros R y T de las muestras indican que las propiedades ópticas de los telururos de cobre dependen fuertemente de la relación [Cu]/[Te] y, por lo tanto, de la estructura cristalina presente. Es decir, la estructura electrónica de bandas debe tener cambios importantes dependiendo de la relación composicional [Cu]/[Te]. Da Silva *et al.* [11] realizaron cálculos de la estructura de bandas de Cu_{1.25}Te y Cu_{1.75}Te con estructuras tipo tetragonal y trigonal, respectivamente. Un análisis de las densidades de estados (DOS) electrónicos calculadas para estos dos casos muestra que la contribución dominante a la densidad total proviene de los átomos de Cu. En este sentido es factible esperar que las diferentes distribuciones de vacancias de cobre presentes en las diferentes estructuras de los compuestos Cu_{2-x}Te tengan un efecto importante en las propiedades electrónicas y, en particular, en las propiedades ópticas de los diferentes telururos de cobre, tal y como se observa en los espectros de R y T aquí presentados.

4.3. Propiedades eléctricas

Para la caracterización eléctrica de las películas delgadas se usaron las técnicas de efecto Hall y de resistividad por el método de Van der Pauw, con un equipo Ecopia HMS-3000 a temperatura ambiente (300K). De las películas depositadas, se cortaron muestras cuadradas de 1 cm cada lado para adaptarlas al porta muestras tipo *spring clip*, también de la marca Ecopia. A las muestras se les aplicaron contactos de plata en las esquinas. Antes de realizar las mediciones de efecto Hall es necesario verificar que los contactos sean de tipo óhmico, de lo contrario habrán errores en las cantidades medidas. Para comprobar los contactos óhmicos, es necesario que las curvas I-V de los cuatro contactos sean lineales. La Figura 4.26 muestra una de las curvas I-V medidas, para la muestra $[\text{Cu}_{1.25}\text{Te}]$ crecida a temperatura ambiente.

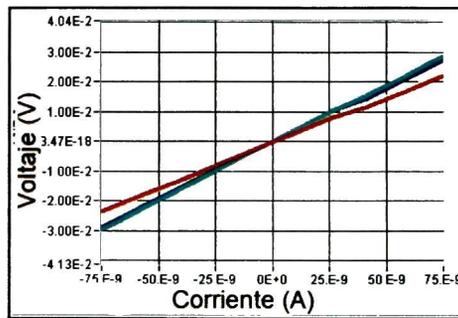


Figura 4.26: Curvas I-V para la muestra crecida con la concentración $[\text{Cu}]/[\text{Te}]=1.25$ a temperatura ambiente.

Todas las muestras con temperatura de sustrato menor a 200°C mostraron curvas I-V lineales. Las muestras de mayor temperatura, al ser menos homogéneas y no tener un grosor constante mostraron curvas I-V un poco menos lineales, pero lo suficiente para llevar a cabo las mediciones de efecto Hall y de resistividad. La Figura 4.27 muestra los valores de resistividad de las películas, no todas las muestras pudieron ser medidas. Las muestras más resistivas fueron las depositadas a temperatura ambiente, seguidas por las depositadas a 350°C . Las más conductoras se encuentran entre 200 y 300°C . Las películas depositada con la concentración de blanco $[\text{Cu}_{1.25}\text{Te}]$ y $[\text{Cu}_{1.75}\text{Te}]$ a 200°C fueron la más

conductoras, con valor de resistividad de $2.36 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$.

De la Figura 4.27 se puede observar que la resistividad del conjunto de películas varió desde valores del orden de 10^1 hasta valores del orden de $10^{-4} \Omega\text{cm}$, es decir la resistividad del sistema Cu_{2-x}Te varió 5 órdenes de magnitud.

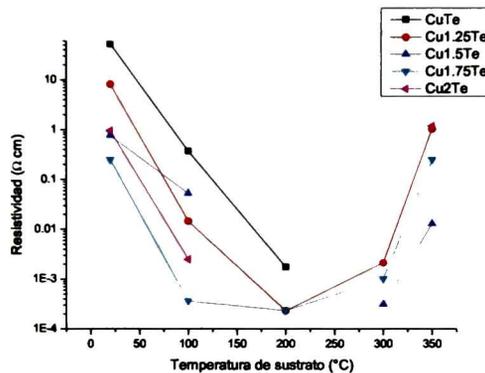


Figura 4.27: Gráfica de los valores de resistividad de todas las películas delgadas depositadas, en escala logarítmica. En el recuadro se anotan las concentraciones de Cu y Te en el blanco.

En cuanto al comportamiento de la movilidad, como se puede observar en la Figura 4.28, todas las películas mostraron la misma tendencia: baja movilidad para las películas depositadas a temperatura ambiente, del orden de $0.15 - 1.48 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, (excepto para la serie de concentración de blanco $[\text{Cu}_{1.5}\text{Te}]$, que mostró valores más altos para temperatura ambiente y 100°C : 6.22 y $21.99 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ respectivamente); luego alcanzan un máximo en los 200°C , con valores de $2.3 - 6.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, y después otra reducción. El valor máximo de movilidad fue de $21.99 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, de la película de $[\text{Cu}_{1.5}\text{Te}]$ depositada a 100°C .

Por otra parte, los valores de la densidad de portadores de la mayoría de las películas se mantuvo del orden de $10^{18} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. El valor máximo fue de $1.27 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, correspondiente a la película de $[\text{Cu}_{1.5}\text{Te}]$ depositada a 300°C . La Figura 4.29 muestra los valores de densidad de portadores de las películas medidas. Adicionalmente, las mediciones Hall confirmaron conductividad tipo p de las películas de Cu_{2-x}Te . La Tabla 4.5 muestra los

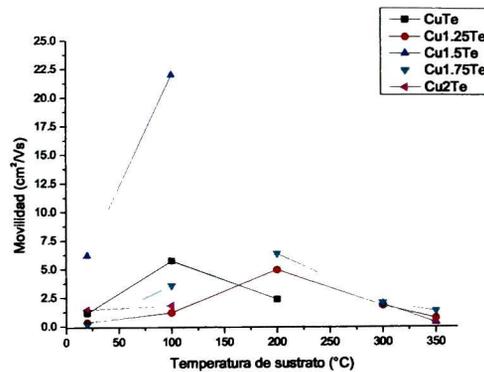


Figura 4.28: Gráfica de los valores de movilidad de todas las películas delgadas depositadas. En el recuadro se anotan las concentraciones de Cu y Te en el blanco.

valores de las cinco películas depositadas más conductoras, con sus valores de movilidad y concentración de portadores.

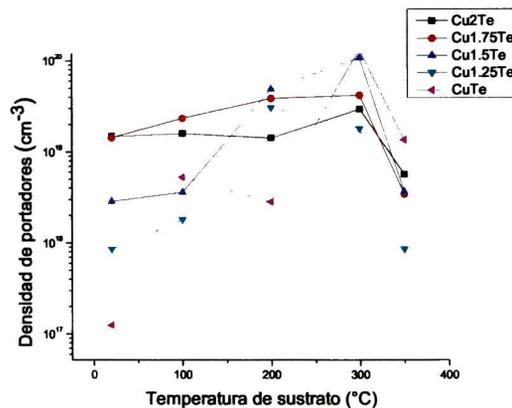


Figura 4.29: Gráfica de los valores de densidad de portadores de todas las películas delgadas depositadas, en escala logarítmica. En el recuadro se anotan las concentraciones de Cu y Te en el blanco.

Película	Resistividad	Movilidad	Concentración de portadores
Cu _{1.25} Te / 200°C	$2.36 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$	$4.95 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$6.53 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$
Cu _{1.75} Te / 200°C	$2.36 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$	$6.34 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$5.33 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$
Cu _{1.5} Te / 300°C	$3.17 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$	$1.93 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$1.27 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$
Cu _{1.75} Te / 100°C	$3.69 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$	$3.57 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$4.96 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$
Cu _{1.75} Te / 300°C	$1.03 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$	$2.04 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$3.01 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$

Tabla 4.5: Tabla de las cinco películas depositadas más conductoras, con sus valores de movilidad y concentración de portadores.

En comparación con los valores reportados en la literatura, Ferizovic *et al.* [1] obtuvieron un valor mínimo de resistividad de $0.581 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ para una película de [Cu₂Te] recocida a 200°C, cuyas fases cristalinas presentes fueron Cu₇Te₅ y CuTe; siendo ligeramente más conductora que las dos películas menos resistivas de este trabajo, cuyo valor para ambas fue de $2.36 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, y sus fase cristalina dominante para ambas fue Cu₇Te₅. Cabe recalcar que en la referencia [1] sus películas de [Cu₂Te] depositadas a temperatura ambiente resultaron ser policristalinas y con valores bajos de resistividad. En cuanto a movilidad y densidad de portadores, estos mismos autores obtuvieron para una película recocida a 500°C una movilidad de $7.93 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y una densidad de portadores de $5.185 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, con una resistividad de $1.35 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$. Park *et al.* [12] obtuvieron un valor mínimo de resistividad de $1.33 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ para una muestra con tratamiento térmico a 240°C con movilidad de $11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y concentración de portadores de $3.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. En las referencias citadas se indica conductividad tipo *p*, con valores máximos de movilidad entre 5 - 11 cm^2/Vs . En este trabajo se obtuvieron valores de movilidad dentro del intervalo de 0.15 - 21.99 cm^2/Vs . Por otro lado, se debe tomar en cuenta que los métodos de preparación de las películas fueron diferentes. En este trabajo no se realizaron tratamientos térmicos posteriores al crecimiento, mientras que en los trabajos de la literatura las películas fueron crecidas a temperatura ambiente, sometiéndolas posteriormente a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas.

Bibliografía

- [1] D. Ferizović, M. Muñoz, *Thin Solid Films* **519**, 6115-6119 (2011)
- [2] Sharma, I., Batra, S. *Indian J. Chem., Sect. A*, v28 p16 (1989)
- [3] Baranova, R.V., Pinsker, Z.G. *Kristallografiya*, v9 p83 (1964)
- [4] Baranova, R.V., Pinsker, Z.G. *Kristallografiya*, v14 p274 (1969)
- [5] Anderko, Scubert. *Z. Metallkd.*, v45 p371 (1954)
- [6] Mizota *et al.* *Mineral. J.*, v7 p252 (1973)
- [7] Baranova R.V., Avilov A.S., Pinsker Z.G., *Soviet Physics Crystallography*, 18 p.736-740 (1974)
- [8] Zanin I., Voronezh State Univ., Russian Federation. ICDD Grant-in-Aid (2006)
- [9] Zanin I., Voronezh State Univ., Russian Federation. ICDD Grant-in-Aid (2005)
- [10] J. A. Villada, *Propiedades físicas de películas de GaAs, Cu₂Te y de nuevas aleaciones basadas en ZnTe*, tesis de doctorado, 111-115 CINVESTAV-Querétaro (2011)
- [11] Juarez L. F. Da Silva, Su-Huai Wei, Jie Zhou, and Xuanzhi Wu, *Appl. Phys. Lett.* 91, 091902 (2007)

-
- [12] Y. Park, et al., *Thin Solid Films* <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.02.108> (2013)

5.1. Difracción de rayos X

La riqueza y complejidad estructural de los calcogenuros de cobre (Cu_{2-x}S , Cu_{2-x}Se y Cu_{2-x}Te) ha sido puesta en relevancia por varios autores cuyos trabajos en cristales y películas delgadas realizados hasta la fecha han mostrado que las condiciones de crecimiento y la razón de concentraciones [cobre]/[calcógeno] tienen un efecto importante en el crecimiento de ciertas fases cristalinas. Los resultados aquí presentados para las películas de Cu_{2-x}Te crecidas por erosión catódica son coincidentes con esas observaciones, los cuales se describen a continuación.

Todas las películas crecidas a temperatura ambiente presentaron estructura amorfa, a excepción de la película preparada a partir del blanco $[\text{Cu}_{1.25}\text{Te}]$ cuyo difractograma presentó picos cristalinos sobre un fondo amorfo. La fase cristalina correspondió a difracción de telurio elemental. Cabe mencionar que Ferizovic *et al.* [1] crecieron películas a temperatura ambiente por erosión catódica a partir de un blanco de Cu y otro de Te obteniendo películas policristalinas de Cu_{2-x}Te (no se especificó el valor de x), las cuales fueron

sometidas posteriormente a tratamientos térmicos. A temperatura ambiente el patrón de difracción reportado mostró la formación de varias fases tales como CuTe , Cu_7Te_5 , $\text{Cu}_{1.9}\text{Te}$ y Cu_2Te . Solo el tratamiento térmico a 500°C produjo como fase única la Cu_2Te , como un indicativo de la estabilidad de esta fase a altas temperaturas.

En este trabajo no se realizaron tratamientos térmicos posteriores sino que se estudiaron las propiedades de las películas crecidas a diferentes temperaturas de sustrato. Como se mencionó en la sección 4.1.1, no obstante que en la mayoría de los casos aparecen picos de difracción asociados a diversas fases del sistema Cu-Te, se pueden observar tendencias en cuanto a la formación de fases cristalinas dominantes, Tabla 4.2. Cuando la temperatura de sustrato fue de 100°C las únicas fases presentes, para todas las relaciones $[\text{Cu}]/[\text{Te}]$ en el blanco, fueron la CuTe y Cu_4Te_3 . En particular, la fase CuTe se presentó en las películas crecidas a partir de blancos de alta razón $[\text{Cu}]/[\text{Te}]$, es decir, $[\text{Cu}_{1.75}\text{Te}]$ y $[\text{Cu}_2\text{Te}]$; mientras que la Cu_4Te_3 fue la única fase cristalina en la película crecida a partir del blanco $[\text{CuTe}]$. En el caso de las películas crecidas a 200°C , los experimentos de difracción de rayos X indican que la fase Cu_7Te_5 es favorecida, excepción hecha de la muestra crecida a partir del blanco $[\text{CuTe}]$, donde la misma fase CuTe es prácticamente la única que se obtiene. Las altas temperaturas de sustrato, 300 y 350°C , tuvieron el efecto de promover la formación de la fase Cu_{2-x}Te trigonal. Sin embargo, no obstante las altas temperaturas de sustrato, fue sorprendente la formación de material amorfo cuando las películas se crecieron a partir de los blancos de $[\text{CuTe}]$ (300 y 350°C) y $[\text{Cu}_{1.25}\text{Te}]$ (350°C). Este resultado permite suponer que a 300 y 350°C las cantidades de Cu y Te disponibles durante el crecimiento no fueron compatibles para la formación de fases cristalinas.

Cabe resaltar que en el trabajo de J. A. Villada *et al.* [2], se depositaron películas delgadas de Cu_{2-x}Te mediante co-erosión catódica, para diferentes temperaturas de sustrato, con un blanco fabricado a partir de polvo de Cu_{2-x}Te (ESPI, 99.999%), y un blanco de cobre (Plasma Sciences, 99.99%). En este trabajo es que los autores reportaron que se formaron fases cristalinas en las películas (Cu_7Te_5 y Cu_{2-x}Te), todas comprendidas por

el mismo grupo espacial $P3m1$, y que las celdas unitarias de cada fase tienen los mismos valores de parámetros de red a y b , es decir, la base de la celda, mientras que los valores del parámetro c son múltiplos de este mismo parámetro de la fase Cu_7Te_4 , $c = 3.61 \text{ \AA}$, como se puede ver en la figura 5.1. Otro aspecto interesante es que el valor del parámetro de red c de la fase Cu_7Te_4 es la mitad del valor reportado en la base de datos ICDD. Los autores consideran que tal fase es estable ya que se presentó en las películas dentro de todo el rango de diferentes temperaturas de sustrato. En el presente trabajo de tesis, la fase Cu_7Te_4 se formó solamente en las películas depositadas a temperatura de sustrato de 300°C , excepto para la concentración de blanco $[\text{CuTe}]$. Sin embargo, esta fase no fue dominante, sus picos fueron de baja intensidad y anchos. Por otro, lado se encontró la formación de las fases moduladas Cu_{2-x}Te trigonal, de grupo espacial $P3m1$ para las temperaturas de sustrato de 300 y 350°C , como muestra la tabla 4.1. Los parámetros de red c calculados fueron de 21.64 y 36.1 \AA , siendo exactamente 6 y 10 veces el parámetro c de la fase Cu_7Te_4 reportada en [2].

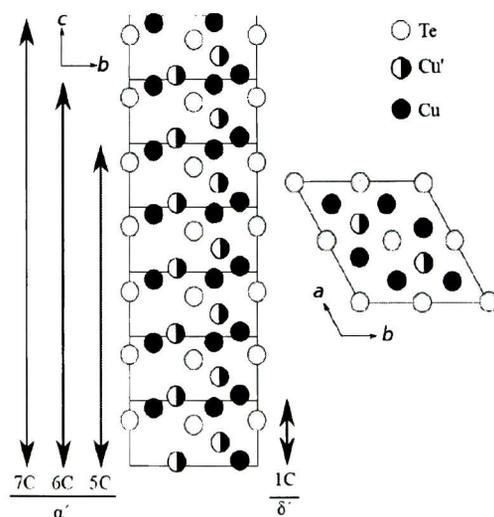


Figura 5.1: Diagrama de las estructuras Cu_7Te_4 (δ' $1C$) y las Cu_{2-x}Te (α' $5C$, $6C$ y $7C$, múltiplos del parámetro c ó $1C$). Fuente: J. A. Villada, Màrius Ramírez, M.A. Hernández-Landaverde, A. H. Romero, A. Muñoz, P. Rodríguez-Hernandez, G. López-Calzada, J. Carmona-Rodríguez, A. Mendoza-Galván, M. E. Rodríguez-García and S. Jiménez-Sandoval, (En preparación).

5.2. Microespectroscopía Raman, reflectancia y transmitancia.

Se comprobó experimentalmente que existen señales Raman activas debajo de los 200 cm^{-1} ; sin embargo, no se pudieron resolver cada uno de los 19 modos Raman activos predichos por Teoría de Grupos, y solo se observó una envolvente en tal región, como se puede ver en la figura 4.19. En cuanto a transmitancia y reflectancia, no todas las películas pudieron ser medidas ya que la gran mayoría no eran reflejantes ni homogéneas superficialmente. Las mediciones de morfología superficial realizadas por SEM mostraron una fuerte influencia de la fase cristalina sobre la morfología superficial y, en particular, de la forma de los agregados. Las películas medidas son opacas en la región visible, excepto la película de $[\text{Cu}_{1.25}\text{Te}]$ depositada a 200°C que mostró un máximo de transmitancia de aproximadamente 14% en los 515 nm, como muestra la figura 4.20. Esta película a simple vista presenta precisamente un color verde cuando se le observa a contraluz. Más aún, ésta película no mostró oscilaciones en sus espectros R y T debido a que los haces reflejados en la interfaz película/substrato no alcanzan a salir de la película y son absorbidos, por lo que no pueden interferir con los haces reflejados en la interfaz aire/película. La estructura cristalina de esta película está conformada por la fase Cu_7Te_5 . Se observó que las propiedades ópticas (Transmisión y Reflectancia) dependen fuertemente de la fase cristalina presente, esto es, de la relación $[\text{Cu}]/[\text{Te}]$.

5.3. Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas (resistividad, movilidad, densidad de portadores y tipo de conductividad) de todas las películas fueron medidas a temperatura ambiente. Se encontró que las muestras depositadas a temperatura ambiente y a 350°C mostraron los mayores valores de resistividad y los menores valores de movilidad, como se puede observar en las figuras 4.27 y 4.28. Los valores de densidad de portadores de la mayoría de las películas se encontraron entre $10^{18} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, y todas las películas mostraron conductivi-

dad tipo p . Las películas más conductoras se encontraron entre los valores de temperatura de sustrato de $200^{\circ}\text{C} - 300^{\circ}\text{C}$. En conclusión, se demostró que las propiedades eléctricas dependen de la concentración Cu/Te y de la temperatura de sustrato, es decir, de las fases cristalinas presentes, y que los valores reportados en este trabajo son congruentes con los reportados en la literatura.

5.4. Relación entre fases cristalinas y propiedades eléctricas.

Dos películas mostraron el mismo valor de resistividad. En este caso cabe preguntarse ¿existe alguna relación en su estructura con este comportamiento? Las películas fueron de las siguientes concentraciones: $[\text{Cu}_{1.25}\text{Te}]$ y $[\text{Cu}_{1.75}\text{Te}]$, todas depositadas a la temperatura de sustrato: 200°C . Mediante análisis de difracción de rayos X estas mostraron estar compuestas por la misma fase dominante: Cu_7Te_5 ortorrómbica (PDF#26-1117). La tabla 5.1 muestra los valores de resistividad, movilidad y concentración de portadores de estas películas.

Película	Resistividad	Movilidad	Concentración de portadores
$\text{Cu}_{1.25}\text{Te} / 200^{\circ}\text{C}$	$2.36 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$	$4.95 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$6.53 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$
$\text{Cu}_{1.75}\text{Te} / 200^{\circ}\text{C}$	$2.36 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$	$6.34 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$5.33 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$

Tabla 5.1: Tabla de las tres películas que mostraron valores muy similares de resistividad, con sus valores de movilidad y concentración de portadores.

Se podría decir que esta relación es de aplicación general para otros materiales, sin embargo, en el caso de los telururos de cobre se ha mostrado que las propiedades electrónicas (ópticas y de transporte de carga) pueden presentar cambios substanciales. Como se mencionó antes, la resistividad presentó cambios de hasta 5 órdenes de magnitud y las propiedades ópticas también presentaron diferencias importantes para diferentes fases cristalinas presentes en las películas. Considerando que las diversas fases cristalinas difieren básicamente en el número y distribución de vacancias de cobre, es posible asociar

los importantes cambios en las propiedades electrónicas con el papel desempeñado por la densidad y distribución en la red de las vacancias de cobre.

5.5. Conclusiones generales

En general, se pueden concluir muchos puntos de este trabajo, los cuales se presentan en el siguiente listado:

- Es posible fabricar películas delgadas de Cu_{2-x}Te por erosión catódica a partir de blancos elaborados con polvos de Cu y Te.
- Las fases cristalinas dominantes dependen fuertemente de la temperatura de sustrato en la etapa de crecimiento, para una cierta razón $[\text{Cu}]/[\text{Te}]$.
- A altas temperaturas de sustrato (300 y 350°C) predomina la formación de la fase Cu_2Te . Esto se debe a que la energía de formación de la fase Cu_2Te debe ser la necesaria a estas temperaturas.
- A la temperatura de sustrato de 200°C la fase dominante formada fue la Cu_7Te_5 .
- A la temperatura de 100°C las fases formadas fueron CuTe y Cu_4Te_3 . No hubo una clara tendencia en cuanto a la dependencia con la $[\text{Cu}]/[\text{Te}]$.
- A temperatura ambiente se formó material amorfo, debido a que la energía en este caso no fue la suficiente para la formación de alguna fase del sistema Cu_{2-x}Te .
- Para las condiciones de crecimiento utilizadas en este trabajo, nuestro datos no concuerdan con la mayor estabilidad de las fases $\text{Cu}_{1.25}\text{Te}$ y $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ predichas por los cálculos realizados por Teoría Funcional de la Densidad.
- Mediante difracción de rayos X se encontró que las películas son homogéneas a través de su volumen.

- Las propiedades ópticas dependen fuertemente de las estructuras cristalinas presentes. Esto es indicativo del importante papel que juegan las vacancias de cobre en las propiedades electrónicas de los telururos de cobre.
- Las películas donde la fase cristalina Cu_7Te_5 fue dominante (o única) presentaron una alta absorción óptica de tal manera que no se presentaron efectos de interferencia en los espectros de transmitancia y reflectancia.
- La morfología superficial varió considerablemente dependiendo de las fases cristalinas presentes y, por lo tanto, de la temperatura T_s y de la concentración relativa de Cu y Te.
- Las películas más conductoras presentaron un valor de resistividad de $2.36 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$. Esto se puede asociar a la fase cristalina Cu_7Te_5 presente.
- Las películas depositadas en el rango $200 - 300^\circ\text{C}$ presentaron los valores más bajos de resistividad, del orden de $10^{-4} \Omega\text{cm}$. En la literatura se reportan valores también del orden de $10^{-4} \Omega\text{cm}$, por lo tanto los valores obtenidos son congruentes con los reportados.
- Los valores de las movilidades de las películas estuvieron dentro del intervalo de $0.15 - 21.99 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. En la literatura se reportan valores de $5 - 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Aunque el intervalo de valores de movilidades obtenido fue un poco más amplio, la gran mayoría de los valores se encontró dentro del intervalo reportado en la literatura. Por lo tanto, los valores son congruentes con los ya reportados.
- Los valores de densidad de portadores de casi todas las muestras se encontraron dentro del rango de $10^{18} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Los valores de densidad de portadores reportados en la literatura están dentro del rango de $10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Por otro lado, los valores de concentración de portadores de las muestras más conductoras concuerdan con los reportados en la literatura.
- Existe una relación entre fases cristalinas y propiedades eléctricas de las películas.

Bibliografía

- [1] D. Ferizović, M. Muñoz, *Thin Solid Films* **519**, 6115-6119 (2011)
- [2] J. A. Villada, Màrius Ramírez, M.A. Hernández-Landaverde, A. H. Romero, A. Muñoz, P. Rodríguez-Hernandez, G. López-Calzada, J. Carmona-Rodríguez, A. Mendoza-Galván, M. E. Rodríguez-García and S. Jiménez-Sandoval, (En preparación)
- [3] Y. Park, et al., *Thin Solid Films* <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.02.108> (2013)

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DEL C. JORGE ULISES SALMÓN GAMBOA TITULADA: "ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE PELÍCULAS DELGADAS DE $\text{Cu}_2\text{-xTe}$ ", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS QUINCE DÍAS DE DICIEMBRE DEL AÑO 2014.



DR. SERGIO JOAQUÍN JIMÉNEZ SANDOVAL



DR. ARTURO MENDOZA GALVÁN



DR. MÀRIUS RAMIREZ CARDONA



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0012987